

ADRIANA HOERNER LOPEZ GUILHERME

**ESTUDO DAS REAÇÕES DURANTE A INCINERAÇÃO
DE RESÍDUOS QUÍMICOS – ASPECTOS
CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-
Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha

CURITIBA
2000

TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DAS REAÇÕES DURANTE A INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS

QUÍMICOS – ASPECTOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO

por

ADRIANA HOERNER LOPEZ GUILHERME

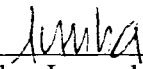
Dissertação aprovada como requisito

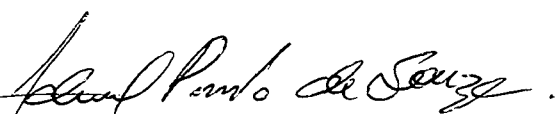
parcial para obtenção do grau de

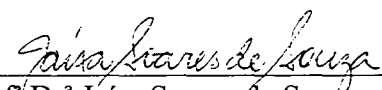
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha
Deptº de Química – UFPR


Pesquisador Gabriel Pinto de Souza
LACTEC


Profª Drª Jaísa Soares de Souza
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 17 de março de 2000.

*Dedico este trabalho a meu pai, que deixou muito mais do que saudade.
Deixou sua história, seu exemplo, sua força, sua proteção,
e sua presença eterna em minha alma.*

AGRADECIMENTOS

A meu marido, minha mãe e meu irmão, pelo de sempre: apoio, compreensão e incentivo.

Ao Prof. Carlos Jorge da Cunha, por confiar e investir.

Ao Dr. Gabriel Pinto de Souza, do Instituto Tecnológico do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento – LACTEC, por me abrir as portas de seu laboratório, por todas as análises e todas as discussões.

Aos Professores Jaísa Fernandes Soares e Fernando Wypych, pelo acompanhamento do trabalho.

Aos Professores Álvaro Luiz Mathias, Sueli Maria Drechsel, Alfredo Marques de Oliveira, Adélia Teixeira de Paula, Patrício Peralta Zamora e Luiz Pereira Ramos, pela prontidão em ajudar.

Aos Professores Izaura Hiroko Kuwabara, Claudio Antonio Tonegutti, Flávio Massao Matsumoto e Lauro Camargo Dias Jr., pelo bom início.

Ao Prof. Dr. Waldir Bizzo, do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos da Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM – da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

À grande amiga Luciana Barreto Adad, pela força.

Aos colegas Jeane, Gustavo, Clóvis, Jefferson, Marcelo, Alcindo e Adelir, pela mão estendida.

A Davi, Claudia, Cibele, Alex, Roberto, Giovana, Geise e Adriana, pela amizade.

A Marilda, Alexandre Emmel, Silvana, Luis Renato e Gisele.

Às funcionárias do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos – CEPPA: Jackeline Taveira Cangussú e Isabele (Laboratório de Agrotóxicos), e Cristina (Laboratório de Físico-Química de Alimentos).

Aos funcionários Rogério, Marcelino, Diel e Juni.

Às empresas Merck S. A. Indústrias Químicas, Duas Rodas Industrial, J. S. Senter Representações, Clariant S. A., Ciba Especialidades Química, Companhia de Cimento Portland Rio Branco e Companhia Auxiliar de Viação e Obras – CAVO.

Ao Instituto Ambiental do Paraná – IAP, à Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – SUDERHSA, e à Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba.

À Chefia do Departamento de Química e à Coordenação do Curso de Pós-Graduação.

A CAPES, CNPq e FUNPAR, pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	x
CONVERSÃO DE UNIDADES	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 <i>Objetivos Gerais</i>	3
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	3
2 INCINERAÇÃO	4
2.1 PRINCIPAIS SISTEMAS DE INCINERAÇÃO	6
2.1.1 <i>Incinerador de Forno Rotativo</i>	7
2.1.2 <i>Incinerador de Leito Fluidizado</i>	10
2.1.3 <i>Incinerador de Injeção Líquida</i>	12
2.1.4 <i>Incinerador de Câmaras Múltiplas</i>	14
2.2 CONTROLE DA EMISSÃO DE POLUENTES	16
2.2.1 <i>Remoção de Material Particulado</i>	17
2.2.2 <i>Remoção de Gases Ácidos</i>	18
2.3 PROJETO DE INCINERADORES	19
2.3.1 <i>Caracterização do Resíduo</i>	19
2.3.2 <i>Parâmetros de Projeto de Incineradores</i>	21
2.4 INCINERABILIDADE	29
3 ANÁLISE TÉRMICA E CINÉTICA	34
3.1 ASPECTOS GERAIS	34
3.2 EVENTOS TÉRMICOS	36
3.3 TERMOGRAVIMETRIA	36
3.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	40
3.5 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	41
3.5.1 <i>Aspectos Gerais</i>	41
3.5.2 <i>Método ASTM E 1641-94</i>	44
3.5.3 <i>Método ASTM E 698-79</i>	45

3.5.3	<i>Método ASTM E 698-79</i>	45
3.5.4	<i>Método de Kissinger</i>	46
4	TRABALHO EXPERIMENTAL E DISCUSSÕES	47
4.1	SIMULAÇÕES	47
4.2	ANÁLISE TÉRMICA E PARÂMETROS CINÉTICOS	53
4.2.1	<i>Oxalato de Cálcio Monoidratado</i>	55
4.2.2	<i>Dipirona Sódica Monoidratada</i>	60
4.2.3	<i>Azul Brilhante</i>	65
4.2.4	<i>Amarelo Crepúsculo</i>	71
4.2.5	<i>Vermelho Ponceau</i>	76
4.3	CÁLCULOS DE INCINERABILIDADE	79
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	81
	ANEXO A – COMPARAÇÃO DE ESCALAS DE INCINERABILIDADE	85
	ANEXO B – ANÁLISE DE AGROQUÍMICOS	87
	ANEXO C – ENSAIOS DE PUREZA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS	97
	ANEXO D – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA	99
	ANEXO E – GRÁFICOS GERADOS NOS CÁLCULOS DE PARÂMETROS CINÉTICOS ATRAVÉS DOS MÉTODOS ASTM E 1641-94, ASTM E 698-79 E DE KISSINGER	115
	ANEXO F – FUNÇÕES DE GAUSS E LORENTZ	128
	ANEXO G – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS SUBSTÂNCIAS TESTADAS	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1.1	Hierarquia das melhores atitudes para o tratamento e disposição de resíduos perigosos	2
2.1	Esquema geral de um sistema de incineração, com seus sub-sistemas e opções típicas de componentes para cada processo	6
2.2	Sistema incinerador de forno rotativo	8
2.3	Movimento do resíduo sólido no interior de um forno rotativo sem barreiras internas	8
2.4	Sistema incinerador de leito fluidizado	11
2.5	Sistema incinerador de injeção líquida	13
2.6	Sistema incinerador de câmaras múltiplas	15
2.7	Cálculos de incineração realizados pelo programa <i>HWI</i>	22
2.8	Esquema de cálculo da temperatura de chama	24
2.9	Fenômenos térmicos	32
3.1	Equipamento de análise térmica: esquema geral	35
3.2	Curva de TG esquemática: decomposição em etapa única	37
3.3	Desenho esquemático do equipamento Netzsch TG 209	38
4.1	Fórmulas estruturais dos compostos selecionados para estudo de decomposição térmica	54
4.2	Curvas de TG para o oxalato de cálcio monoidratado em diferentes taxas de aquecimento	56
4.3	Curvas de TG e DTG para o oxalato de cálcio monoidratado a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	57
4.4	Curvas de TG para a dipirona sódica monoidratada em diferentes taxas de aquecimento	60
4.5	Curvas de TG e DTG para a dipirona sódica monoidratada a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	61
4.6	Resultado da deconvolução da curva de DTG para a dipirona sódica monoidratada a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	63
4.7	Comparação entre a curva real de TG e a curva ideal gerada a partir da deconvolução da curva de DTG; etapa II da decomposição da dipirona sódica monoidratada; taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	64

4.8	Curvas de TG para o azul brilhante em diferentes taxas de aquecimento	66
4.9	Curvas de TG e DTG para o azul brilhante a uma taxa de aquecimento de 20,0 °C.min ⁻¹	67
4.10	Curvas de TG e DTG para o azul brilhante a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C.min ⁻¹	68
4.11	Resultado da deconvolução da curva de DTG para o azul brilhante a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C	69
4.12	Comparação entre a curva real de TG e a curva ideal gerada a partir da deconvolução da curva de DTG; etapa III da decomposição do azul brilhante; taxa de aquecimento de 10,0 °C	70
4.13	Curvas de TG para o amarelo crepúsculo em diferentes taxas de aquecimento	71
4.14	Curvas de TG e DTG para o amarelo crepúsculo a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C.min ⁻¹	72
4.15	Resultado da deconvolução da curva de DTG para o amarelo crepúsculo a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C	74
4.16	Comparação entre a curva real de TG e a curva ideal gerada a partir da deconvolução da curva de DTG; etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo; taxa de aquecimento de 10,0 °C	75
4.17	Curvas de TG para o vermelho ponceau em diferentes taxas de aquecimento	76
4.18	Curvas de TG e DTG para o vermelho ponceau a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C.min ⁻¹	77
4.19	Aumento da temperatura em função do tempo; vermelho ponceau; taxa de aquecimento de 15,0 °C	78
B.1	Curvas de TG para o oxalato de cálcio monoidratado em diferentes taxas de aquecimento	89
B.2	Curvas de TG, DTG e DSC para o oxalato de cálcio monoidratado a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min ⁻¹	90
B.3	Curvas de TG, DTG e DSC para o aldrin a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min ⁻¹	91
B.4	Curvas de TG, DTG e DSC para o lindane a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min ⁻¹	92

B.5	Curvas de TG, DTG e DSC para o mancozeb a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min ⁻¹	93
B.6	Curvas de TG, DTG e DSC para o paration metílico a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min ⁻¹	94
C.1	Espectro eletrônico dos corantes alimentícios testados	98
G.1	Espectro de infravermelho da dipirona sódica monoidratada	129
G.2	Espectro de infravermelho do azul brilhante	130
G.3	Espectro de infravermelho do amarelo crepúsculo	130
G.4	Espectro de infravermelho do vermelho ponceau	131
G.5	Espectro de infravermelho das cinzas resultantes da decomposição Térmica do azul brilhante	131

LISTA DE TABELAS

2.1	Elementos e símbolos reconhecidos pelo programa <i>HWI</i>	23
3.1	Principais técnicas de análise térmica	34
3.2	Eventos térmicos	36
3.3	Funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ segundo diversos mecanismos	44
4.1	Composição da mistura resíduo/combustível hipotética utilizada nas simulações	47
4.2	Composição da mistura resíduo/combustível, determinada pelo programa <i>HWI</i>	48
4.3	Composição final do gás exausto para $EA = 30\%$	48
4.4	Parâmetros do gás exausto para $EA = 30\%$	49
4.5	Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para $EA = 30\%$	49
4.6	Composição final do gás exausto para $EA = 50\%$	49
4.7	Parâmetros do gás exausto para $EA = 50\%$	50
4.8	Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para $EA = 50\%$	50
4.9	Composição final do gás exausto para $EA = 100\%$	50
4.10	Parâmetros do gás exausto para $EA = 100\%$	51
4.11	Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para $EA = 100\%$	51
4.12	Composição final do gás exausto para $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$	51
4.13	Parâmetros do gás exausto para $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$	52
4.14	Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$	52
4.15	Principais parâmetros determinados nas quatro simulações com o programa <i>HWI</i>	52
4.16	Substâncias selecionadas para estudo de decomposição térmica	54
4.17	Temperaturas dos picos de DTG e perdas de massa relativas à decomposição do oxalato de cálcio monoidratado	57
4.18	Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para as etapas I e II da decomposição do oxalato de cálcio monoidratado	58
4.19	Perdas de massa relativas à decomposição da dipirona sódica monoidratada	62
4.20	Temperaturas dos picos obtidos pela deconvolução das curvas de DTG; etapa II da decomposição da dipirona sódica monoidratada	63

4.21	Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 1 da etapa II da decomposição da dipirona sódica monoidratada	65
4.22	Perdas de massa relativas à decomposição do azul brilhante	67
4.23	Temperaturas do pico 1 obtido pela deconvolução das curvas de DTG; etapa III da decomposição do azul brilhante	70
4.24	Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 1 da etapa III da decomposição do azul brilhante.....	70
4.25	Perdas de massa relativas à decomposição do amarelo crepúsculo	73
4.26	Temperaturas dos picos 1 e 2 obtidos pela deconvolução das curvas de DTG; etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo	74
4.27	Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 1 da etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo	75
4.28	Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 2 da etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo	75
4.29	Perdas de massa relativas à decomposição do vermelho ponceau	78
4.30	Incinerabilidade da dipirona sódica monoidratada e do azul brilhante	79
A.1	Índices de incinerabilidade baseados em estabilidade térmica em fase gasosa e calor de combustão	85
B.1	Fórmulas e nomes dos agroquímicos analisados	87
B.2	Temperaturas dos picos de DSC e perdas de massa relativas à decomposição do oxalato de cálcio monoidratado	89
B.3	Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para as três etapas da decomposição do oxalato de cálcio monoidratado	90
B.4	Temperaturas dos picos de DSC, para as diferentes taxas de aquecimento, utilizados na análise cinética da decomposição das amostras de agroquímicos	95
B.5	Resultados de energia de ativação relativos à decomposição das amostras de agroquímicos	96
B.6	Resultados de fator pré-exponencial relativos à decomposição das amostras de agroquímicos	96
C.1	Dados de absorção máxima e absortividade de corantes alimentícios	97
C.2	Pureza dos corantes alimentícios testados	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α : grau de conversão (andamento do processo em análise térmica)

ϕ : taxa de aquecimento

λ : comprimento de onda

ΔH_c : calor de combustão

A: fator pré-exponencial de Arrhenius

E: energia de ativação

EA: excesso de ar

L/D: razão comprimento/diâmetro de um forno incinerador

m_i : fração em massa da substância i

N: índice de eficiência de destruição

R: constante universal dos gases

t: tempo de residência

T: temperatura de chama (incinerador)

$T_{99}(t)$: temperatura necessária para destruição de 99% a um tempo de residência t

$T_{99,99}(t)$: temperatura necessária para destruição de 99,99% a um tempo de residência t

x_i : fração em quantidade de matéria da substância i

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

acfm: *actual cubic feet per minut*

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

DTA: Análise Térmica Diferencial

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

dscfm: *dry standard cubic feet per minut*

DTG: Termogravimetria Derivativa

EPA: *Environmental Protection Agency*

PCI: Poder calorífico inferior

PCOP: Principal Constituinte Orgânico Perigoso

PCS: Poder calorífico superior

scfm: *standard cubic feet per minut*

CONVERSÃO DE UNIDADES

K	= 273,15 + °C
°F	= (9/5 °C)+32
1 Btu	= 1055 J
1 Btu	= 0,252 kcal
1 cal	= 4,1868 J
1 kcal.g ⁻¹	= 1802 Btu/lb
1 lb	= 453,6 g
1 gr	= 64,8 mg
1 ft	= 0,305 m
1 in	= 0,0254 m
1 ft ³ .h ⁻¹	= 0,0283 m ³ .h ⁻¹
1 ft ³ .min ⁻¹ (acfm)	= 1,7 m ³ .h ⁻¹

RESUMO

Foram estudados aspectos gerais da incineração como método de tratamento de resíduos perigosos: tecnologias disponíveis, legislação e eficiência de destruição. O conhecimento de dados cinéticos relativos à decomposição térmica de substâncias perigosas pode ser de grande utilidade no estabelecimento de condições operacionais ótimas de um incinerador. Como resultado, pode-se ter um maior controle sobre a geração e o tratamento de produtos tóxicos e cinzas, bem como a minimização de custos do processo. Um dos objetivos do presente trabalho consistiu em estimar parâmetros cinéticos de decomposição de substâncias sólidas a partir de resultados de análise térmica. Tais parâmetros foram calculados pelos métodos: ASTM E 1641-94, ASTM E 698-79 e de Kissinger. As substâncias escolhidas para os testes foram a dipirona sódica monohidratada e os corantes alimentícios artificiais azul brilhante, amarelo crepúsculo e vermelho ponceau, todas sais orgânicos de sódio. Também foram estudados cálculos de projeto de incineradores através de simulações computacionais, visando o dimensionamento de um incinerador piloto.

Palavras-Chave: *parâmetros cinéticos, decomposição térmica, incineração, resíduos químicos.*

ABSTRACT

General features of incineration as a method for treatment of hazardous wastes – available technologies, regulations and destruction efficiency – were studied. Knowledge of kinetic data relative to thermal decomposition of hazardous compounds may be very useful in the determination of the best operational conditions of an incinerator. Consequently, the generation and treatment of toxic products and ashes could have a more effective control, and the costs of the process can be minimized. One objective of this work consisted in the evaluation of kinetic parameters of solids decomposition using thermal analysis results. These parameters were calculated with the methods: ASTM E 1641-94, ASTM E 698-79 and the method of Kissinger. The compounds tested were dipyrone, and the food coloring agents: brilliant blue FCF, sunset yellow FCF and ponceau 4R; all of them are organic sodium salts. Parameters of incinerator design were studied with computer simulations, aiming at the development of a pilot-incinerator unit.

Key words: *kinetic parameters, thermal decomposition, incineration, chemical wastes.*

1 INTRODUÇÃO

A existência de lixo no meio urbano é entendida como um problema grave na medida em que se analisam aspectos relacionados à sua origem e produção, sua constante geração e os reflexos de comprometimento do meio ambiente – poluição do ar, do solo e de recursos hídricos.

Pode-se classificar de modo genérico, com base em suas características, todo o lixo produzido pela sociedade como *lixo urbano* ou *lixo industrial*. Ambos têm sua origem e produção regidos por dois fatores básicos: o aumento populacional e a intensidade da industrialização [1]. Sabemos que tais fatores estão fortemente interligados: o aumento populacional leva a um incremento na industrialização, o que traz como consequência um aumento na geração de resíduos, tanto industriais como urbanos. Espera-se que a população mundial duplique nos próximos vinte ou trinta anos, e isso implica na expansão automática da industrialização, gerando inevitavelmente enorme volume de lixo. Se todos os resíduos gerados fossem reaproveitados de alguma forma, o lixo não seria um problema, e sim, como matéria-prima para muitos processos, seria uma riqueza. No entanto, o que mais ocorre é o não-reaproveitamento do lixo, que acaba sendo simplesmente despejado na natureza. A capacidade do meio ambiente de absorver esse lixo é, evidentemente, limitada, e é justamente o acúmulo do lixo o que o torna um dos grandes problemas da sociedade atual [1, 2, 3].

Atualmente, não se pode mais ignorar a geração do enorme volume de resíduos perigosos, tanto por grande geradores – setor industrial – como por pequenos geradores – atividades de análise, ensino e pesquisa [4].

É possível delinear uma hierarquia das melhores atitudes a serem tomadas com relação aos resíduos perigosos, de acordo com sua eficiência e impacto ambiental [5, 6]; essas atitudes são apresentadas na Figura 1.1. Mesmo que se aprimorem os processos químicos, que se selecione e utilize tecnologias que resultem na diminuição da quantidade de resíduos, ou mesmo que se desenvolva e incentive técnicas de reciclagem, ainda assim serão gerados e acumulados resíduos cujo tratamento e descarte deverá ser feito do modo mais seguro e com o menor impacto ambiental possível [4].

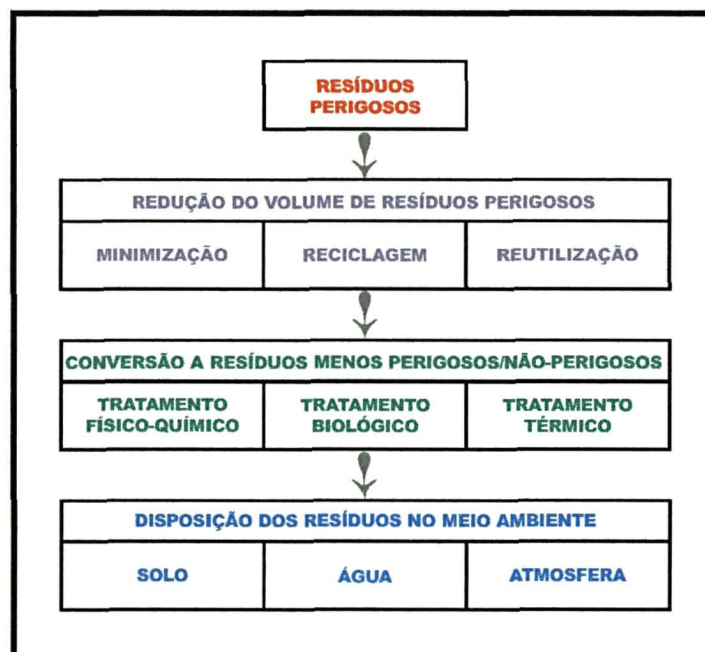


FIGURA 1.1. Hierarquia das melhores atitudes para o tratamento e disposição de resíduos perigosos [5, 6].

Nos últimos vinte anos, a preocupação com práticas impróprias de disposição de resíduos, amplamente utilizadas, e suas desastrosas conseqüências, manifestou-se nos principais países industrializados na forma de criação de legislações de abordagens inéditas. Como resultado, houve uma significativa modificação nas práticas de gerenciamento de resíduos. Os métodos mais tradicionais e baratos de disposição direta em aterros sanitários e industriais e injeção em poços profundos têm sido substituídos, em larga escala, por minimização da geração de resíduos, reutilização, tratamento físico, químico e/ou biológico, métodos de tratamento térmico, e métodos de estabilização química e solidificação [7].

Dentre os métodos de tratamento térmico de resíduos, a tecnologia da incineração merece destaque por apresentar um alto grau de destruição e controle para uma ampla faixa de tipos de resíduos perigosos ¹ [7]. No entanto, vários aspectos relativos ao processo e aos sistemas de incineração necessitam de estudo para que sua aplicação possa ser otimizada. Enquanto o aterramento de 1 tonelada de resíduo perigoso custa de 100 a 200 reais, a incineração da mesma quantidade custa de 1000 a 2000 reais. O conhecimento do processo de incineração de cada resíduo e o desenvolvimento de incineradores com faixas de operação flexíveis podem tornar o processo mais barato.

¹ A incineração será amplamente discutida no Capítulo 2.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

O projeto de pesquisa tem por objetivos gerais:

- (1) o estudo da incineração como método de tratamento de resíduos químicos perigosos: tecnologias disponíveis, legislação e eficiência de destruição;
- (2) o estudo da cinética e termodinâmica das reações envolvidas nos processos de incineração visando a minimização da geração de subprodutos tóxicos, a estabilização das cinzas e a minimização de custos.

Tais objetivos estão inseridos em um trabalho maior que visa a futura implantação de uma planta incineradora piloto multi-uso para resíduos sólidos, líquidos, gasosos e pastosos, a ser usada em estudos aplicados.

1.1.2 Objetivos Específicos

São objetivos específicos da pesquisa:

- (1) escolha e aplicação de um método simples de determinação de parâmetros cinéticos para a decomposição de substâncias sólidas fixas (dipirona sódica monoidratada e corantes alimentícios, todos sais orgânicos de sódio); estes parâmetros podem ser usados na criação de escalas de incinerabilidade e na determinação de condições operacionais ótimas de um incinerador de resíduos sólidos;
- (2) dimensionamento simulado de um incinerador piloto de baixa capacidade.

2 INCINERAÇÃO

Com o aumento da preocupação a respeito dos problemas associados à disposição de resíduos perigosos, a incineração está se tornando cada vez mais atrativa por se tratar, potencialmente, do melhor método de disposição de certos resíduos [2, 6]. De todas as tecnologias de tratamento consagradas, os sistemas de incineração adequadamente projetados são os que apresentam o mais alto grau de destruição e controle para uma ampla faixa de tipos de resíduos perigosos [7]. Estima-se que aproximadamente 60% de todos os resíduos perigosos gerados podem ser incinerados com sucesso [6]. Já existe considerável experiência no que diz respeito a projetos e operação de incineradores, as diretrizes básicas relativas à engenharia de sistemas de incineração são conhecidas, e está disponível no mercado uma grande variedade de sistemas comerciais [7]. Não se pode acreditar, entretanto, que a incineração seja um processo totalmente conhecido e dominado. Apesar da destruição térmica ser a tecnologia de tratamento de resíduos perigosos mais efetiva e amplamente aplicável existente nos dias de hoje, vários problemas permanecem ainda sem soluções definitivas. Pode-se citar algumas questões que necessitam de mais pesquisa e informação: destruição efetiva de resíduos novos (não testados), controle de emissões de metais pesados, formação e emissões de subprodutos de combustão, detecção de falhas no processo, garantia de desempenho em tempo real [7]. Quanto mais amplo e preciso for o conhecimento de todos os aspectos e etapas do tratamento, mais eficiente, segura e economicamente viável se tornará a incineração.

A prática atual da incineração é um processo de engenharia que emprega decomposição térmica via oxidação a altas temperaturas para destruir a fração orgânica dos resíduos e reduzir seu volume e sua toxicidade [4, 7, 8].

Pode-se citar algumas características vantajosas que levam à escolha da incineração como método de tratamento de resíduos perigosos [2]:

- a) o componente perigoso do resíduo é destruído;
- b) o volume e a massa do resíduo são reduzidos a uma pequena fração;
- c) o tempo de tratamento é mínimo;
- d) o resíduo pode ser incinerado na própria unidade de geração, sem a necessidade de transporte a áreas distantes;
- e) as descargas gasosas podem ser controladas com eficiência de modo a causar um mínimo impacto ambiental;

- f) as escórias e cinzas residuais não são classificadas como resíduos perigosos;
- g) é necessária uma área relativamente pequena para a instalação do sistema de incineração e para a disposição das cinzas residuais;
- h) um sistema de incineração pode ser facilmente desativado, sem resultar em futuras responsabilidades para o operador;
- i) através de técnicas de recuperação de calor, o custo de operação pode ser reduzido.

Deve-se salientar, no entanto, que a incineração não é um processo universalmente aplicável. Algumas razões que limitam a utilização da incineração são as seguintes [2]:

- a) alguns materiais, como solos não-combustíveis ou resíduos com alto teor de água, não são incineráveis;
- b) o controle de metais no processo de incineração pode ser difícil para resíduos inorgânicos contendo metais pesados (chumbo, cromo, cádmio, níquel, etc.);
- c) a incineração representa um alto custo de investimento e manutenção;
- d) o incinerador deve ser operado por técnicos especializados;
- e) é necessário o uso de combustível auxiliar para levar o incinerador à temperatura de operação e, em alguns casos, para manter as temperaturas de combustão adequadas.

No processo de incineração é essencial a correta caracterização do resíduo a ser tratado, para uma melhor adequação das condições operacionais e maior controle das emissões gasosas. Os pontos mais importantes são a classificação do resíduo e a avaliação de seu conteúdo energético. Uma análise química do resíduo a ser tratado permite prever se vão ocorrer reações endotérmicas ou exotérmicas durante o processo. Isso tem um impacto direto na quantidade de combustível auxiliar necessário e no volume gerado de gases.

Diferentes tecnologias de incineração têm sido desenvolvidas para o tratamento de diversos tipos e formas físicas de resíduos perigosos, sendo as mais comuns: fornos rotativos, incineradores de injeção líquida, de câmaras múltiplas e de leito fluidizado [7].

Em um sistema de incineração estão incorporados quatro sub-sistemas: (1) preparação e alimentação do resíduo; (2) câmara(s) de combustão; (3) controle de poluentes atmosféricos; (4) disposição de cinzas e escórias [4, 7]. A sequência normal desses sub-sistemas é apresentada na Figura 2.1, juntamente com as opções típicas de componentes para cada processo. A seleção da combinação apropriada desses componentes é função, basicamente, das propriedades físicas e químicas dos resíduos a serem incinerados [7].

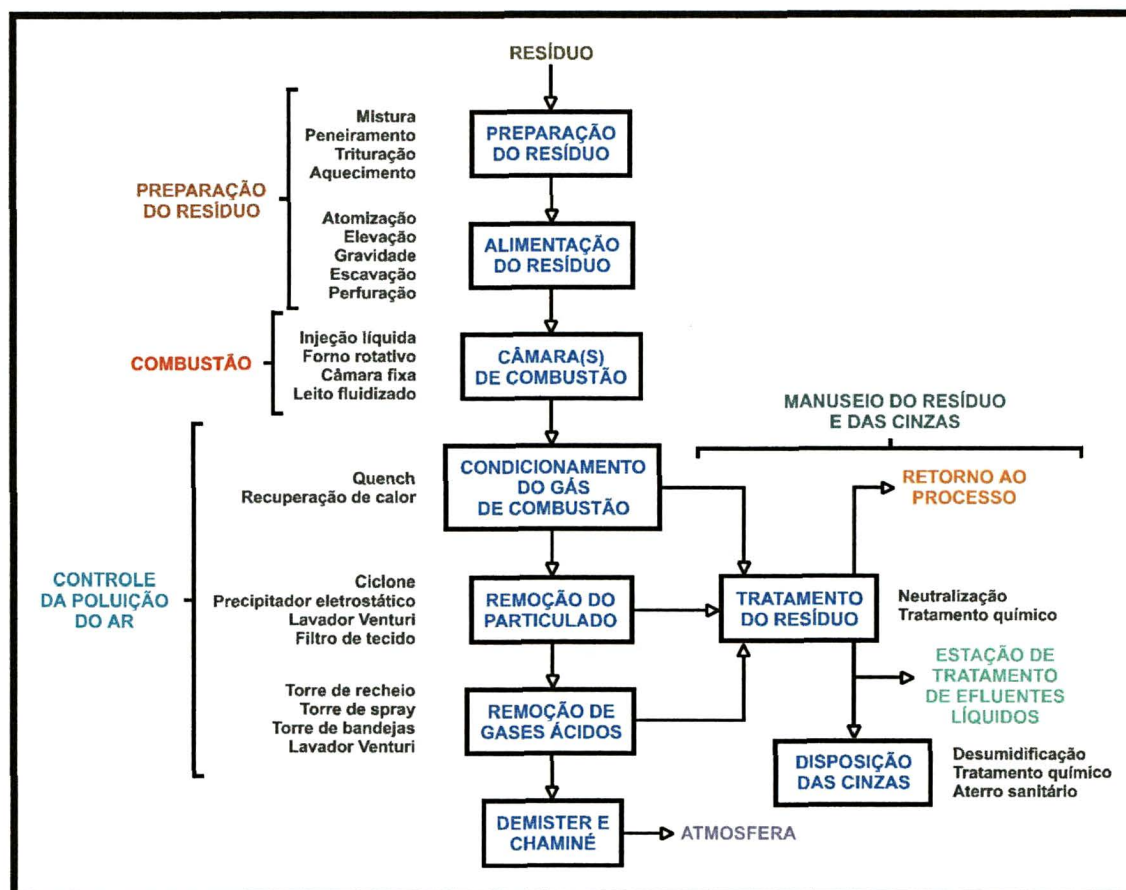


FIGURA 2.1. Esquema geral de um sistema de incineração, com seus sub-sistemas e opções típicas de componentes para cada processo. Adaptado da Ref. [7]

A seguir, neste capítulo, serão apresentados os tipos mais comuns de sistemas de incineração, os principais aspectos relativos a projetos de incineradores, monitoramento do processo, equipamentos para controle de emissões, cálculos de eficiência de destruição de resíduos e escalas de incinerabilidade.

2.1 PRINCIPAIS SISTEMAS DE INCINERAÇÃO

Os seguintes sistemas são os mais comuns na incineração de resíduos perigosos: fornos rotativos, fornos de leito fluidizado, incineradores de injeção líquida e incineradores de câmaras múltiplas; nesta sessão serão discutidos suas características e seus parâmetros operacionais. Também existem outras tecnologias de tratamento, como: pirólise, incineração

oceânica, incineradores de ar controlado, incineradores de grelhas móveis, sistemas de infravermelho, oxidação supercrítica, incineração catalítica, sistemas de plasma, oxidação úmida, co-processamento, destruição de resíduos em processos industriais.

2.1.1 Incinerador de Forno Rotativo

Incineradores de forno rotativo são os mais utilizados mundialmente para a destruição de resíduos perigosos por serem os mais versáteis, capazes de destruir materiais sólidos, líquidos, pastosos, gasosos e até mesmo resíduos em tambores [2, 9]. Tais fornos proporcionam uma alta turbulência e efetivo contato dos materiais com o ar de combustão; promovem o transporte e a mistura de sólidos durante o processo; possibilitam o uso de mecanismos de recuperação de calor; proporcionam meios de condução dos gases para processamento posterior; exigem um mínimo pré-tratamento dos resíduos; e permitem um fácil controle do tempo de residência no interior do forno [2, 6, 9]. Alguns pontos negativos dos sistemas de incineração de forno rotativo são: a dificuldade de controlar as condições ao longo do forno; o arraste de uma carga relativamente alta de particulados pelo fluxo de gases; a necessidade de grande excesso de ar para promover a combustão; a perda de uma significativa quantidade de calor na descarga das cinzas [2].

A estrutura básica de um sistema incinerador de forno rotativo, apresentada na Figura 2.2, compõe-se do forno propriamente dito, de uma câmara de pós-combustão e de mecanismos de alimentação dos resíduos, injeção de ar e de combustível auxiliar, e coleta das cinzas, além do sistema de tratamento de emissões gasosas [2, 7].

O forno rotativo convencional é um cilindro levemente inclinado ($1,5$ a $3,5^\circ$), revestido internamente com material refratário, que gira em torno de seu eixo longitudinal com uma velocidade que varia entre $\frac{1}{2}$ e 1 revolução por minuto [2, 7]. A rotação induz o transporte do resíduo através do forno (Figura 2.3) e é responsável pela turbulência necessária para promover a mistura do material a ser queimado e o contato com o ar [2, 7]. O diâmetro do forno varia de 1,5 a 6,0 metros, e a razão comprimento/diâmetro (L/D) tem um valor médio de 3,0.

O resíduo é depositado na extremidade mais alta do forno rotativo, e vai sendo queimado a cinzas enquanto é transportado até a outra extremidade. O tempo de residência de sólidos varia de 30 a 90 minutos, e é controlado pela velocidade de rotação do forno, pela taxa de alimentação do resíduo e, em alguns casos, pela inclusão de barreiras internas para retardar a velocidade de movimento do resíduo através do forno [2, 7]. Geralmente a

taxa de alimentação é ajustada de modo a limitar a quantidade de resíduo sendo processado a um máximo de 20% do volume do forno [7].

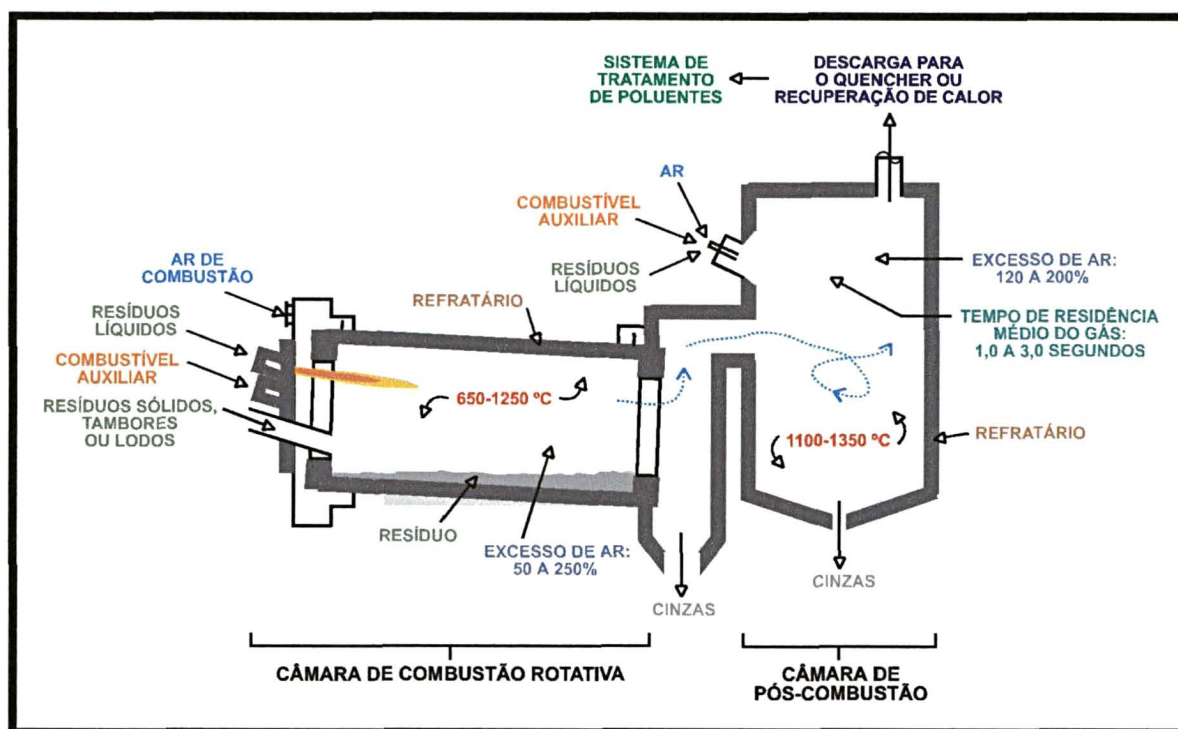


FIGURA 2.2. Sistema incinerador de forno rotativo. Adaptado da Ref. [7].

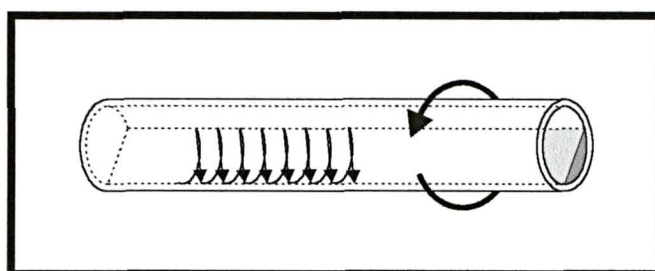


FIGURA 2.3. Movimento do resíduo sólido no interior de um forno rotativo sem barreiras internas. Fonte: Ref. [6]

A temperatura média dentro do forno varia entre 650 e 1.250 °C. O valor médio da taxa de liberação de calor em incineradores rotativos é de $930 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ($25.000 \text{ Btu.ft}^{-3}.\text{h}^{-1}$) [10]. Uma fonte de calor é necessária para levar o forno até a temperatura de operação desejada e manter essa temperatura durante a incineração, e por isso os fornos são normal-

mente equipados com queimadores convencionais para injeção de combustível auxiliar, normalmente gás natural ou óleo combustível [2, 6].

A função primária do forno é queimar os resíduos sólidos e volatilizar os compostos orgânicos. Estes, por sua vez, não são totalmente incinerados no forno rotativo, necessitando de temperaturas maiores, em específicos tempos de residência, para que sua destruição seja completa [2, 6]. Promover a destruição dos compostos em fase gasosa é o propósito da câmara de combustão secundária, ou câmara de pós-combustão, instalada em sequência ao forno. Os voláteis liberados saem do forno rotativo arrastados pelo fluxo gasoso, entrando na câmara de pós-combustão, onde a temperatura pode variar de 1.100 a 1.350 °C [2, 7]. Como o forno, a câmara de pós-combustão se utiliza de combustível auxiliar para manter a temperatura adequada, e opera com excesso de ar. O tempo médio de residência dos gases, tanto no interior do forno quanto no interior da câmara de pós-combustão, é de 2 segundos.

Os gases que saem da câmara de pós-combustão passam por um *quencher* (pré-resfriador), que abaixa sua temperatura para cerca de 300 °C, entram em um sistema de controle de poluentes, responsável pela remoção de materiais particulados arrastados pelo gás e pela neutralização de componentes ácidos, e acabam sendo liberados na atmosfera por uma chaminé [7, 11]. O fluxo dos gases por todo o equipamento, desde o forno até a chaminé, é promovido por um exaustor instalado no final do sistema de controle de emissões; mantendo a pressão do sistema menor do que a pressão externa, o exaustor também impede a ocorrência de vazamentos [2]. As escórias (cinzas) resultantes do processo, que saem do sistema em temperaturas em torno de 65 °C, são geralmente dispostas em aterros industriais, e as águas vão para estações convencionais de tratamento de efluentes [6].

No interior do forno, o resíduo pode se mover em *fluxo paralelo* (com a mesma direção do fluxo de gás) ou em *contra-fluxo* [2, 6, 7]. Geralmente, um processo em contra-fluxo é utilizado para a incineração de resíduos aquosos (resíduos com conteúdo de, no mínimo, 60% de água); nesse caso, o resíduo é alimentado na extremidade do forno oposta ao queimador [2, 6]. Os gases saindo do forno resfriam-se após secar o resíduo aquoso. Se o resíduo aquoso fosse introduzido em fluxo paralelo, a água seria evaporada logo na alimentação, e portanto essa extremidade teria temperatura menor, e seria necessário um forno mais comprido para promover a destruição do resíduo [2]. Resíduos contendo componentes voláteis devem ser tratados em fluxo paralelo. Os componentes voláteis são liberados logo após a alimentação no forno; o fluxo paralelo proporciona um tempo de residência suficiente para a destruição desses voláteis que um contra-fluxo não proporcionaria [2, 6].

2.1.2 Incinerador de Leito Fluidizado

Fornos de leito fluidizado são usados amplamente na indústria química, e têm sido aplicados também na destruição de lamas geradas por estações de tratamento de efluentes. A versatilidade do processo em leito fluidizado é explicada, principalmente, pela promoção de um excelente contato entre sólidos e gases, e pela capacidade de controle da temperatura e do tempo de residência [6]. Além disso, incineradores de leito fluidizado oferecem alta eficiência de transferência de calor, distribuição uniforme de temperaturas no leito, alta turbulência nas fases gasosa e sólida, capacidade de processar líquidos, sólidos e/ou lamas simultaneamente, e potencial de neutralização de gases ácidos pelas partículas do leito [7]. Seu custo de instalação e manutenção é menor que o de fornos rotativos, e maior que o de incineradores de injeção líquida [6].

Um forno de leito fluidizado (Figura 2.4) consiste de uma câmara cilíndrica revestida internamente por material refratário e parcialmente preenchida por partículas de areia, alumina, carbonato de cálcio ou material cerâmico [2, 7, 9, 12]. Resíduos líquidos e pastosos de baixa viscosidade são alimentados através de bicos injetores diretamente no leito; sólidos são normalmente alimentados acima do leito [6, 7]. Para permitir uma boa distribuição do resíduo pelo leito e a remoção de cinzas residuais do processo, os resíduos sólidos devem passar por um pré-tratamento que proporcione a redução das partículas a um diâmetro médio de 2,5 cm [6, 9].

O ar de combustão é responsável também pela turbulência no interior do forno, uma vez que promove a fluidização do leito. O aumento da velocidade do ar promove a suspensão do material granular do leito, e a mistura de gases e sólidos apresenta propriedades físico-químicas similares às de um fluido [6, 7, 9]. A velocidade superficial do ar na região do leito é chamada *velocidade de fluidização* [6]. A uma velocidade de fluidização mínima, as forças que causam o arraste das partículas do leito excedem seu peso; nesse ponto o leito é descrito como um *leito fluidizado incipiente*. Acima dessa velocidade de fluidização mínima a turbulência aumenta; um leito nessa faixa de operação é chamado de *leito borbulhante* [6, 7]. Aumentando-se mais a velocidade de fluidização, o movimento dos sólidos torna-se excessivo, não existe mais limite distinto entre a região do leito e a região dos gases, e as partículas do leito são recuperadas em um ciclone e reinjetadas no forno; o leito é então chamado de *leito circulante* [6, 7].

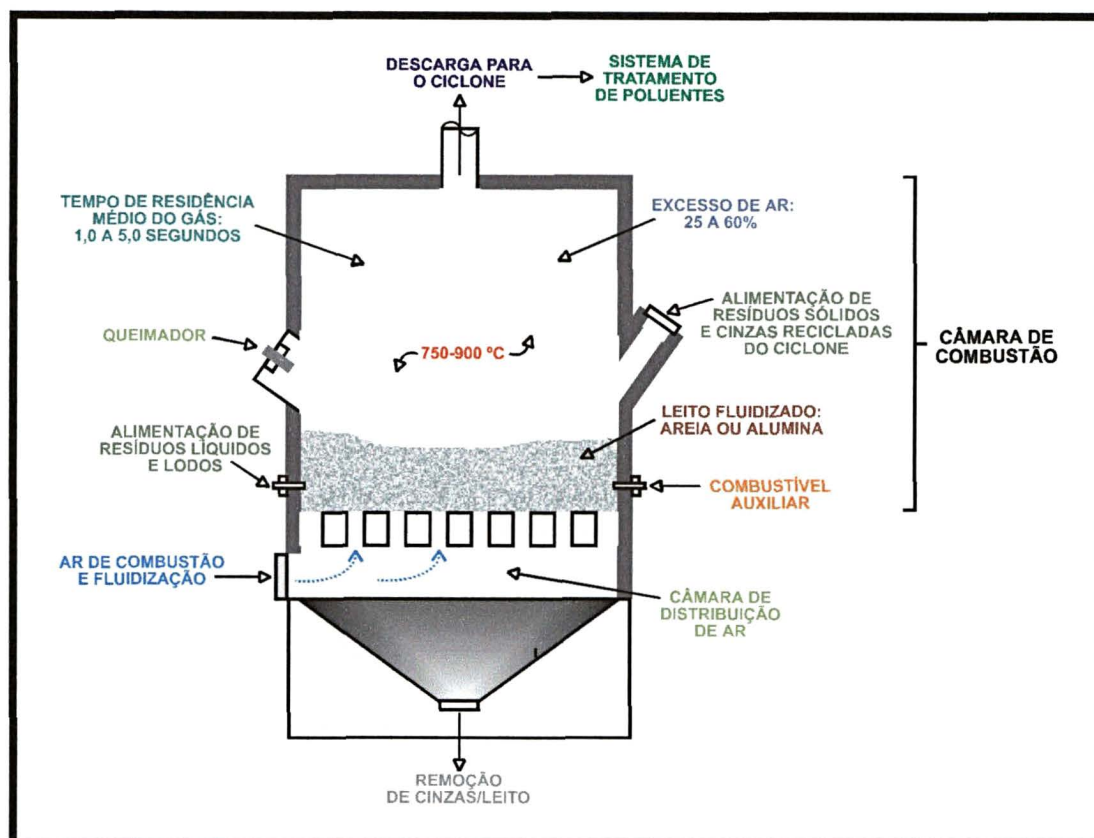


FIGURA 2.4. Sistema incinerador de leito fluidizado. Adaptado da Ref. [7].

O sistema de distribuição de ar localiza-se na base do forno, e sua função é fornecer o ar uniformemente através do leito e impedir o retorno de sólidos [6].

O excesso de ar necessário para a combustão é baixo, geralmente entre 25 e 60%, devido à excelente mistura entre o ar e os resíduos no leito fluidizado [2, 7]. O leito é mantido a uma temperatura entre 750 e 900 °C [2, 6, 7]. É necessário o uso de um combustível auxiliar (coque, carvão pulverizado ou óleo combustível) para levar o forno até a temperatura de operação desejada, para eventuais reaquecimentos, e, dependendo dos resíduos queimados, para manter a temperatura durante a incineração [2]. A temperatura na parte superior do forno é cerca de 40 °C mais alta do que a temperatura do leito, e o tempo de residência dos gases varia entre 1,0 e 5,0 segundos [2]. O tempo de residência relativamente alto possibilita a destruição de substâncias orgânicas em temperaturas relativamente baixas. Dependendo do tipo de resíduo normalmente tratado, os fornos de leito fluidizado podem ser equipados com câmaras de pós-combustão.

Os gases exaustos podem arrastar cinzas e partículas do material que forma o leito. Quando esses gases passam pelo sistema de controle de poluentes, o material particulado é separado por um ciclone e conduzido de volta ao forno, sendo reciclado para formar novamente o leito fluidizado. Mesmo assim, um volume de aproximadamente 5% do volume do leito deve ser repostado (com material novo) a cada 100 horas de operação [2].

Um ponto crítico no processo é a aglomeração do leito, que pode ser causada por certas substâncias presentes nos resíduos, como sais metálicos, ou por temperaturas muito altas, que podem provocar a fusão do material que compõe o leito [6, 7, 9].

2.1.3 Incinerador de Injeção Líquida

Resíduos líquidos constituem a maioria dos resíduos gerados por indústrias e também a maioria dos resíduos perigosos. A disposição de resíduos líquidos em aterros ou o processo em estações convencionais de tratamento de efluentes têm sido fortemente limitados pela legislação nos principais países geradores [2, 6]. Nem todos os líquidos são candidatos à incineração, mas muitos podem ser destruídos por processos térmicos em sistemas adequados. Vários tipos de incineradores, como os fornos rotativo e de leito fluidizado, podem ser usados para o tratamento de resíduos líquidos, juntamente com resíduos em outros estados físicos [6]. O incinerador de injeção líquida é um sistema aplicável exclusivamente a resíduos líquidos bombeáveis.

Resíduos líquidos podem ser *aquosos* ou *não-aquosos*; um resíduo aquoso apresenta um conteúdo mínimo de água de 60%. Resíduos não-aquosos podem ou não queimar sem a necessidade de um combustível auxiliar em sua temperatura de destruição, mas resíduos aquosos sempre exigem uma fonte de combustível auxiliar para combustão efetiva [2].

A *viscosidade* é outra característica importante no que tange a resíduos líquidos. Quanto maior for a viscosidade de um material, torna-se mais difícil bombear, injetar por um queimador e promover a combustão desse material [2]. A linha entre líquido e não-líquido não é muito bem definida. Um material será considerado líquido se puder ser bombeado a um queimador e atomizado, ou seja, queimado em suspensão [2]. Mais exatamente, a *atomização* consiste na “quebra” do fluxo de líquidos em partículas muito pequenas, formando uma névoa [2, 7]. A razão entre a área superficial e o volume dessas partículas é muito grande e, maximizando-se essa razão, facilita-se a evaporação da água, e torna-se a volatilização e a queima de substâncias orgânicas mais rápidas e eficientes [2]. Como a atomização é função do tipo de queimador e das propriedades do líquido, a faixa de viscosidade dos

resíduos a serem tratados é um ponto crítico no projeto de um incinerador de injeção líquida [6]. Existem vários tipos de queimadores de líquidos, e a maioria inclui um atomizador, que pode se utilizar de injeção de ar ou vapor para promover a atomização [2]. Atualmente existem atomizadores capazes de produzir névoas onde o diâmetro médio das partículas chega a um micrômetro ($1\ \mu\text{m}$) [7].

O tipo, o tamanho e a forma de um forno incinerador de injeção líquida são função das características do resíduo a ser destruído, dos tipos de queimadores e da distribuição de ar desejada [2]. A estrutura básica de um incinerador de injeção líquida convencional é apresentada na Figura 2.5. Normalmente, os fornos são cilindros com revestimento interno de material refratário, e podem ser alinhados vertical ou horizontalmente [2, 6, 7].

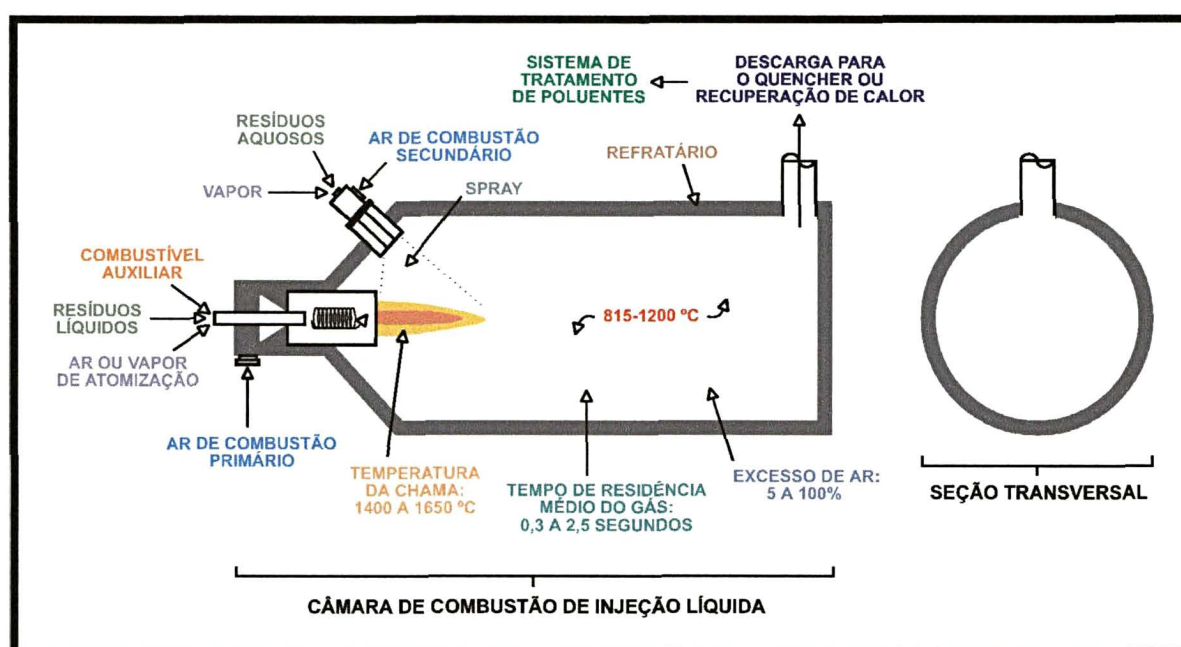


FIGURA 2.5. Sistema incinerador de injeção líquida. Adaptado da Ref. [7].

Os incineradores de injeção líquida podem ser equipados com um ou mais queimadores, que podem ser orientados de forma axial, radial ou tangencial [6, 7]. Um forno deve ser projetado para evitar que a chama atinja diretamente as paredes do forno¹, pois isso poderia causar a corrosão do material refratário e resultar em perda de energia [6]. O fato de a chama atingir ou não as paredes do forno é função da atomização e da vaporização do

¹ Exceto incineradores que se utilizam de um tipo especial de queimador chamado "vortex".

resíduo, que por sua vez dependem do tipo de queimador, da velocidade de vaporização, e da distribuição de ar e temperatura no interior do forno [2].

A combustão completa de material orgânico necessita de um suprimento de oxigênio, normalmente fornecido pela injeção de ar no incinerador. O *ar primário* de combustão é o fluxo de ar injetado no queimador de combustível auxiliar para promover sua queima dentro do forno. O *ar secundário* é o fluxo necessário para a combustão do resíduo alimentado. Em incineradores de injeção líquida, o ar secundário também é responsável por criar a turbulência necessária dentro do forno, e manter a temperatura das paredes refratárias menor do que a do centro do forno [2]. Tanto o ar primário quanto o ar secundário são introduzidos de modo a auxiliar a atomização do combustível e evitar que qualquer material não queimado atinja as paredes do forno [2]. Para garantir a combustão adequada num forno de injeção líquida, é necessário um excesso de ar (soma dos suprimentos de ar primário e secundário) que varia na faixa de 5 a 100% do ar estequiométrico [7].

O tempo de residência dentro da câmara de combustão costuma variar de alguns milissegundos a 2,5 segundos [6, 7]. A temperatura interna do forno pode variar entre 815 e 1.200 °C, enquanto a temperatura na chama pode chegar a mais de 1.600 °C [7]. Costuma-se trabalhar, neste tipo de incinerador, com uma taxa de liberação de calor de 750 a 1.100 MJ.m⁻³.h⁻¹ (20.000 a 30.000 Btu.ft⁻³.h⁻¹) [2].

2.1.4 Incinerador de Câmaras Múltiplas

O incinerador de câmaras múltiplas (Figura 2.6) foi especificamente desenvolvido para o tratamento de resíduos pastosos. Consiste de uma estrutura cilíndrica vertical, de diâmetro variando entre 3,0 e 7,5 metros, e as paredes internas são revestidas com material refratário [2]. Seu interior é composto por uma série de câmaras circulares superpostas, formadas por arcos de material refratário. Um forno típico costuma ter entre cinco e nove câmaras. O resíduo pastoso pode ser alimentado no topo do forno, através de uma esteira, ou lateralmente, através de uma rosca [2].

No centro do forno existe um eixo vertical, ao qual estão afixadas hastes dentadas logo acima da base de cada câmara. A rotação do eixo central, impulsionada por um motor localizado abaixo do incinerador, faz girar as hastes que vão revolver a lama em cada câmara [2]. A velocidade de rotação do eixo central é de ¼ a 2 revoluções por minuto. Existem aberturas anulares junto ao eixo central em câmaras alternadas; as demais câmaras possuem orifícios eqüidistantes entre si junto à parede lateral do forno. O movimento das hastes

dentadas em uma câmara arrasta o resíduo pastoso em direção à abertura anular central, fazendo o resíduo cair na câmara inferior, onde as hastes arrastam esse resíduo até os orifícios periféricos, fazendo-o cair na próxima câmara inferior, e assim sucessivamente [2]. Esse movimento do resíduo pastoso é necessário para uma combustão adequada pois vai expondo novas superfícies do resíduo ao ar quente [2].

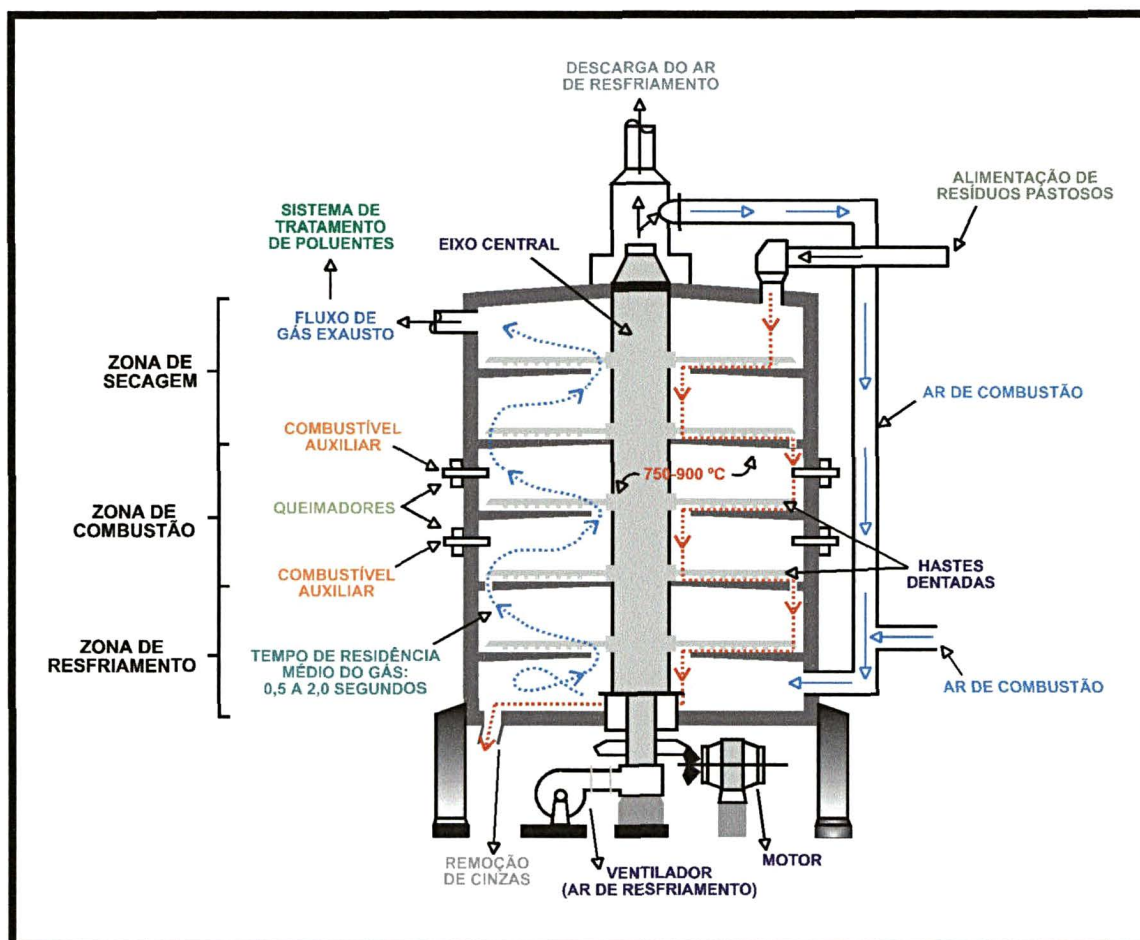


FIGURA 2.6. Sistema incinerador de câmaras múltiplas. Adaptado da Ref. [2].

O ar de combustão é introduzido na parte inferior do forno, e vai subindo, passando pelas câmaras, arrastando os produtos de combustão e particulados. Essa corrente gasosa é exausta no topo do forno, e direcionada a um sistema de tratamento de poluentes. Geralmente, o ar de resfriamento do eixo central é reciclado como ar de combustão. Isso representa uma significativa recuperação de calor, uma vez que esse fluxo de ar já entra no forno com temperatura entre 120 e 230 °C [2].

As câmaras superiores do forno compreendem a chamada *zona de secagem*, onde o resíduo pastoso perde umidade enquanto resfria os gases exaustos. O resíduo começa a queimar somente quando seu conteúdo de água é reduzido a 30%. As câmaras do meio do forno constituem a *zona de combustão*, na qual as substâncias combustíveis do resíduo são queimadas. As câmaras inferiores formam a *zona de resfriamento*, onde as cinzas restantes se queimam formando cinzas inertes, que são resfriadas aquecendo o ar de combustão que entra no forno [2].

Para garantir a destruição da maior parte do material orgânico presente em resíduos pastosos, é necessária uma temperatura mínima de cerca de 750 °C, e um tempo de retenção de gases de no mínimo 0,5 segundo. Em incineradores de câmaras múltiplas, costuma-se trabalhar com temperaturas entre 850 e 900 °C na zona de combustão, e taxas de liberação de calor em torno de 370 MJ.m⁻³.h⁻¹ (10.000 Btu.ft⁻³.h⁻¹) [2]. É necessário o uso de um combustível auxiliar (gás natural ou óleo combustível) para levar o forno até a temperatura de operação desejada e manter essa temperatura durante a incineração [2].

Se o resíduo possui um conteúdo de sólidos superior a 25%, ou um conteúdo de graxas superior a 5%, as substâncias orgânicas podem volatilizar antes da zona de combustão, e sair do forno sem queimar; nesse caso, é necessário que os gases exaustos passem por uma câmara de pós-combustão [2].

Somente resíduos com conteúdo de sólidos entre 15 e 50% podem ser tratados em incineradores de câmaras múltiplas. Um resíduo com conteúdo de sólidos inferior a 15% é muito líquido, e não vai se mover adequadamente no interior do forno. Tendo mais do que 50% de sólidos, o resíduo torna-se muito viscoso, e pode emperrar as hastes dentadas e entupir os orifícios entre as câmaras [2].

Assim como os incineradores rotativos, os fornos de câmaras múltiplas possuem vários pontos onde podem ocorrer vazamentos e, para evitar isso, a pressão também é mantida negativa por todo o sistema [2].

2.2 CONTROLE DA EMISSÃO DE POLUENTES

Os gases de combustão resultantes da incineração de resíduos perigosos necessitam de um tratamento para remoção de poluentes, antes de serem liberados na atmosfera. A presença de cloro e outros halogênios no resíduo torna necessário um tratamento dos

gases para remoção de ácido clorídrico e outros ácidos [7]. Além disso, material particulado costuma ser arrastado de dentro do forno pelo gás exausto.

Ao sair do incinerador, o fluxo de gás passa por um sistema de condicionamento, que pode ser um trocador de calor para reaproveitamento de energia, ou um *quencher* (pré-resfriador) [7]. Ao ser condicionado, o gás tem sua temperatura drasticamente reduzida (a cerca de 300 °C), fato imprescindível para proteção dos equipamentos de remoção dos poluentes [11]. A seguir o fluxo de gás passa pelos equipamentos específicos de remoção de poluentes. A escolha apropriada dos sistemas de tratamento dos gases depende dos tipos de resíduos normalmente incinerados na unidade.

2.2.1 Remoção de Material Particulado

Dispositivos como *filtros de tecido* (chamados *filtros de manga*), *precipitadores eletrostáticos*, *lavadores Venturi* e *ciclones* controlam a emissão de particulados.

Os filtros de manga são essencialmente uma série de sacos longos e permeáveis, feitos de tecido resistente ao calor, que permitem a passagem do gás, mas não do material particulado [2, 9, 13]. O processo de filtração não consiste simplesmente em “peneirar” o material particulado; a filtração ocorre como resultado de efeitos combinados de impacto, difusão e forças eletrostáticas geradas pela fricção entre as partículas [2]. O pó e as partículas são coletados e dispostos.

Os precipitadores eletrostáticos são extremamente efetivos na remoção de material particulado arrastado pelos gases. A corrente gasosa passa através de uma série de eletrodos (a um potencial de 1.000 a 6.000 volts) que descarregam carga negativa no material particulado [2, 9]. As partículas são então removidas em placas coletoras, adjacentes aos eletrodos, carregadas positivamente [2, 13]. O material particulado é removido das placas coletoras para disposição final. Os precipitadores utilizam campos eletrostáticos múltiplos para coletar o máximo de material particulado [13]. Esses equipamentos podem ser projetados para operar em temperaturas de até 400 °C, porém sua eficiência é sensível a variações na temperatura e na umidade do gás exausto [2]. A remoção dos particulados acumulados nas placas coletoras é o ponto crítico do processo; se o material particulado não for removido, ele vai agir como um isolante, evitando a ação eletrostática da placa coletora.

O funcionamento dos lavadores Venturi consiste na injeção de um líquido de lavagem (geralmente água ou solução alcalina) na passagem do fluxo gasoso a altas velocidades através de um estrangulamento [2, 7, 9]. O líquido é atomizado em pequenas gotículas

que impactam a corrente gasosa de forma a capturar as partículas finas e absorver parte dos gases ácidos da corrente de gás exausto [7, 11, 13]. A maior vantagem dos lavadores Venturi está na sua eficácia e na relativa simplicidade de operação [7]. Os principais problemas deste equipamento são o uso de um grande volume de água (que deve ser enviada a estações de tratamento de efluentes), o efeito corrosivo do fluxo de gás ácido e o efeito erosivo da mistura gás/líquido de alta velocidade [2].

Os ciclones são separadores inerciais, constituídos de uma câmara em formato de cone. Os gases entrando no ciclone formam um vórtice (ou redemoinho), que reverte a direção formando um segundo ciclone, que sai da câmara ciclônica. O material particulado, devido à sua inércia, tende a mover-se em direção às paredes externas do ciclone (ação centrífuga) [2]. As partículas caem por essas paredes até um coletor, para disposição final. Ciclones são eficientes na remoção de partículas grandes (de diâmetro médio superior a 15 μm), e normalmente são instalados antes de outros equipamentos de remoção de particulados, como precipitadores eletrostáticos ou filtros de manga, que têm então seu funcionamento otimizado, uma vez que recebem somente o material particulado fino [2].

2.2.2 Remoção de Gases Ácidos

A remoção de gases ácidos pode ser feita por lavadores Venturi (já descritos), ou por torres de absorção, que podem ser *torres de recheio*, *de bandejas* ou *de spray*, sendo as duas primeiras mais comuns.

Torres de recheio são constituídas de câmaras preenchidas com materiais que permitem um bom contato sólido-gás, como anéis de polietileno ou cerâmica orientados aleatoriamente. O líquido de lavagem (água ou solução alcalina) é injetado pelo topo da câmara, e o fluxo de gás pode passar na mesma direção (fluxo paralelo), na direção contrária (contrafluxo) ou perpendicularmente ao fluxo do líquido. A passagem do líquido de lavagem pelo leito “molha” o material de recheio, originando a interface necessária para transferência de massa com a fase gasosa, responsável pela efetiva absorção dos gases ácidos [2, 7].

O projeto básico de torres de bandejas consiste em um cilindro vertical com um certo número de bandejas no seu interior. O líquido de lavagem é introduzido na bandeja superior, e o fluxo descendente percorre sucessivamente cada bandeja, até a saída dos líquidos na base da torre. Os gases entram pela base da torre e passam através de aberturas nas bandejas, até sair pelo topo da torre. A absorção do gás é promovida na interface de pequenas bolhas com a fase líquida [7].

Torres de absorção são utilizadas com mais frequência em incineradores de injeção líquida, onde a absorção de poluentes gasosos solúveis (como HCl e óxidos de enxofre) é mais crítica do que o controle de emissão de particulados [2, 7]. Em incineradores de forno rotativo, além de ciclones e precipitadores eletrostáticos, também são utilizados lavadores Venturi em série com uma ou mais torres de absorção [7].

2.3 PROJETO DE INCINERADORES

Em qualquer sistema de incineração, são as propriedades químicas e termodinâmicas do resíduo que determinam o dimensionamento da câmara de combustão e de suas condições de operação – temperatura, excesso de ar, taxa de alimentação –, e a natureza dos sistemas de controle de poluição gasosa e disposição das cinzas. Dados de composição química, poder calorífico e conteúdo de umidade do resíduo são essenciais para determinar o ar estequiométrico necessário para a combustão, e para prever o fluxo e a composição do gás exausto. Esses parâmetros são importantes para determinar: a temperatura e o tempo de residência suficientes para a combustão do material; a eficiência da mistura resíduo/combustível/ar; e o tipo e o tamanho dos equipamentos para controle de emissões [7]. No entanto, como a principal característica de um resíduo é a heterogeneidade, a obtenção de amostras representativas é o ponto crucial na determinação dos parâmetros do resíduo, que deve sempre ser considerada aproximada [2].

2.3.1 Caracterização do Resíduo

Chama-se de *poder calorífico superior* (PCS) a mudança de entalpia ou o calor liberado quando um composto sofre combustão estequiométrica a uma temperatura de referência, sendo que todos os produtos finais encontram-se na mesma temperatura, e toda água presente no sistema encontra-se no estado líquido [10]. A maioria dos dados de PCS é disponível para uma temperatura de 15,5 °C (60 °F). A definição de *poder calorífico inferior* (PCI) é similar à de PCS, exceto que a água é considerada no estado gasoso. A diferença entre os dois valores, para uma mesma substância, representa a energia necessária para vaporizar a água presente [10].

Resíduos podem ter poder calorífico insuficiente para suportar sua própria combustão, ou um poder calorífico alto o suficiente para manter combustão autogênica a uma temperatura específica [2]. Isso influencia na quantidade necessária de combustível auxiliar utilizado para manter a temperatura do processo.

Em muitos resíduos pastosos ou sólidos, o material perigoso está presente em concentrações relativamente pequenas; nesse caso, o poder calorífico depende muito mais da matriz onde o componente perigoso está inserido.

Uma análise preliminar do resíduo consiste na determinação de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e conteúdo de cinzas. A análise elementar do resíduo é necessária para se estimar o suprimento de ar de combustão, os produtos de combustão e a natureza do gás exausto. Normalmente determina-se o teor dos seguintes elementos: carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, halogênios, metais pesados e outros elementos que possam afetar a combustão. Também deve ser determinada a presença de constituintes perigosos como dioxinas, bifenilas policloradas, e outros orgânicos [2].

O equipamento mais comum usado na determinação de poder calorífico de uma substância é a bomba calorimétrica de oxigênio. Uma amostra de massa conhecida (geralmente um grama) é inserida nesse instrumento, e sofre ignição através de descarga elétrica em uma atmosfera fechada de oxigênio puro. O calor de combustão (quantidade de calor liberada quando a substância é completamente queimada) da amostra aquece um banho de água que circunda a bomba; o aumento da temperatura da água é medido, e o calor de combustão é determinado a partir dessa medida [2]. Tal método nem sempre é aplicável a resíduos porque amostras muito pequenas podem não ser representativas, e não vão necessariamente refletir as propriedades de uma mistura heterogênea, como é um resíduo sólido perigoso.

O poder calorífico de um material também pode ser determinado a partir de valores de entalpia de formação, já que o calor de combustão de uma substância é igual à diferença entre as entalpias padrão de formação dos produtos de combustão e dos reagentes [7]:

$$\Delta H^{\circ}c = \{\sum \Delta H^{\circ}f (\text{produtos}) - \sum \Delta H^{\circ}f (\text{reagentes})\} \quad (1)$$

Outra forma de se calcular o poder calorífico é através da *aproximação de Dulong*, um método empírico utilizado somente para materiais carbonáceos. Por ser uma aproximação grosseira, deve ser utilizada apenas quando outras maneiras de determinação de poder calorífico não sejam possíveis. Uma forma da equação de Dulong que inclui o conteúdo de cloro é a seguinte [10]:

$$PCI \text{ (Btu.lb}^{-1}\text{)} = [14.000 m_C] + [45.000 (m_H - 0,125 m_O)] - [760 m_{Cl}] + [4.500 m_S] \quad (2)$$

onde: m_i = fração em massa do componente i no resíduo, que representa cada elemento constituinte do resíduo.

2.3.2 Parâmetros de Projeto de Incineradores

Com o intuito de apresentar cálculos de parâmetros de projeto e operação de incineradores, nesta sessão será descrito o *Software HWI*, parte integrante do livro “*Hazardous Waste Incineration Calculation: Problems and Software*”, de Reynolds, Dupont e Theodore [10].

Este aplicativo, cuja plataforma operacional é o MS-DOS, é composto de três programas: (i) *HWI*, que executa cálculos de incineração de resíduos perigosos a partir de dados fornecidos; (ii) *HWISET*, um programa utilitário que permite ao usuário ajustar os parâmetros e cálculos do *HWI* de acordo com suas preferências e necessidades; (iii) *HWITRL*, programa tutorial que apresenta simulações de cálculos executados pelo *HWI*.

Os cálculos executados podem ser divididos em três categorias: (i) cálculos termo-químicos, relativos ao poder calorífico da mistura resíduos/combustível, taxa de alimentação, temperatura do incinerador, excesso de ar; (ii) cálculos estequiométricos, que determinam a composição e o fluxo de emissões gasosas; e (iii) projeto preliminar do incinerador.

Na Figura 2.7 é apresentado um fluxograma que ilustra a seqüência dos cálculos executados pelo programa *HWI*; toda a explicação a seguir é baseada em tal fluxograma. As variáveis fornecidas pelo usuário estão apresentadas em elipses, os parâmetros calculados pelo software aparecem em retângulos, e o valor do poder calorífico pode ser calculado ou fornecido.

A primeira opção solicitada pelo programa diz respeito à temperatura do forno e ao excesso de ar; pode-se optar somente pela determinação de um desses parâmetros, sendo que o outro deve ser fornecido. No fluxograma, está ilustrado o cálculo com a opção da determinação da temperatura do incinerador.

A composição do resíduo ou da mistura resíduo/combustível pode ser especificada em fração (ou porcentagem) em massa ou quantidade de matéria, em termos dos compostos ou elementos presentes. O resíduo deve ser orgânico e pode ser sólido, líquido ou pastoso. Os únicos elementos aceitos pelo programa estão apresentados na Tabela 2.1.

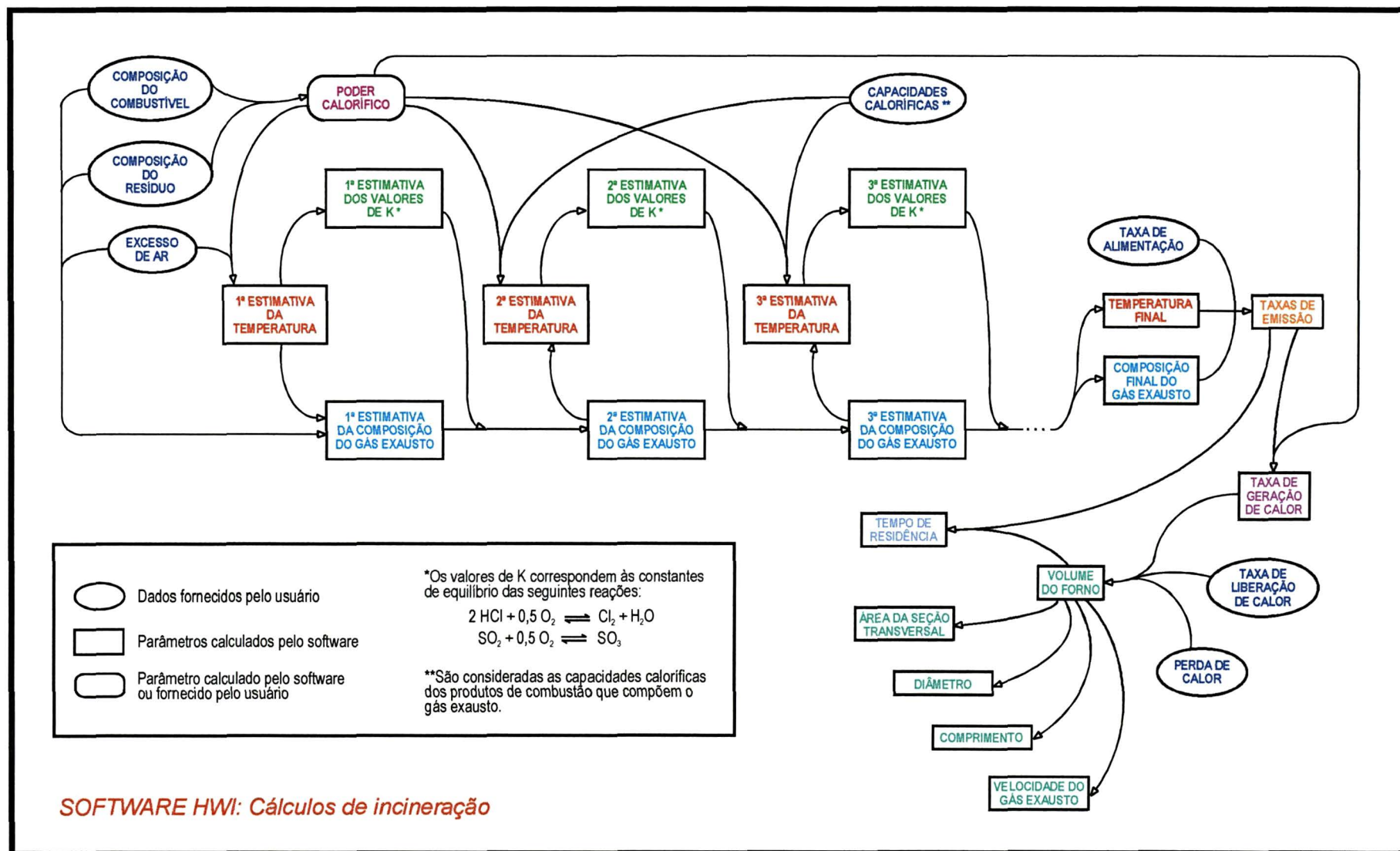


FIGURA 2.7. Cálculos de incineração realizados pelo programa HWI.

TABELA 2.1. Elementos e símbolos reconhecidos pelo programa HWI.

SÍMBOLO	ELEMENTO
C	Carbono
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
Cl	Cloro
S	Enxofre
N	Nitrogênio
F	Flúor
Br	Bromo
I	Iodo
WA	Água
AS	Material inerte

A unidade do resíduo é informada sob o símbolo WA (do inglês *water*); material inerte é simbolizado por AS (do inglês *ash*), e não deve exceder 5% em massa. O programa assume que qualquer material inerte presente no resíduo tem impacto desprezível sobre o desempenho do incinerador, e deixa o forno como material particulado na corrente gasosa. A taxa de alimentação da mistura resíduo/combustível, em $\text{lb}\cdot\text{h}^{-1}$ ou $\text{lbmol}\cdot\text{h}^{-1}$ ², também deve ser informada. Nesse ponto, o programa apresenta uma tabela com a composição do resíduo expressa em fração em massa e quantidade de matéria.

A seguir, é solicitada a quantidade de excesso de ar com que se deseja operar o incinerador, que deve ser fornecida em termos de porcentagem do ar estequiométrico necessário para a combustão do resíduo e do combustível. O programa calcula o ar estequiométrico, a partir da composição resíduo/combustível, e apresenta os valores da taxa de ar em unidades de $\text{lb}\cdot\text{h}^{-1}$ e $\text{lb}_{(\text{ar})}\cdot\text{lb}^{-1}_{(\text{mistura})}$.

Pode-se fornecer o valor do poder calorífico inferior da mistura total ou das substâncias componentes da mistura resíduo/combustível. Se o PCI for desconhecido, o programa determina seu valor utilizando-se da fórmula de Dulong. As unidades utilizadas para PCI podem ser: $\text{Btu}\cdot\text{lb}^{-1}$, $\text{Btu}\cdot\text{lbmol}^{-1}$, $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{cal}\cdot\text{gmol}^{-1}$ ³. O programa considera o PCI das cinzas existentes no resíduo igual a zero, e o PCI da água presente igual a $-10.519 \text{ cal}\cdot\text{gmol}^{-1}$ (calor de vaporização). Também pode-se informar perdas de calor pelo incinerador, em termos de porcentagem de PCI.

² O software utiliza o sistema britânico de unidades.

³ gmol e lbmol são, respectivamente, a quantidade de matéria existente em 1 grama e em 1 libra de substância.

Nos cálculos de temperatura de operação são aplicadas as leis de conservação de massa e energia em conjunto com princípios termoquímicos. Considerando que todo o calor liberado durante a combustão da mistura resíduo/combustível é utilizado para aquecer os produtos de combustão, a temperatura atingida é chamada de *temperatura da chama*. Se o processo de combustão for conduzido adiabaticamente, sem transferência de calor para as vizinhanças, a temperatura final dos gases exaustos é definida como *temperatura adiabática de chama*. Um cálculo de temperatura de chama baseado nos balanços de entalpia e massa é apresentado esquematicamente na Figura 2.8.

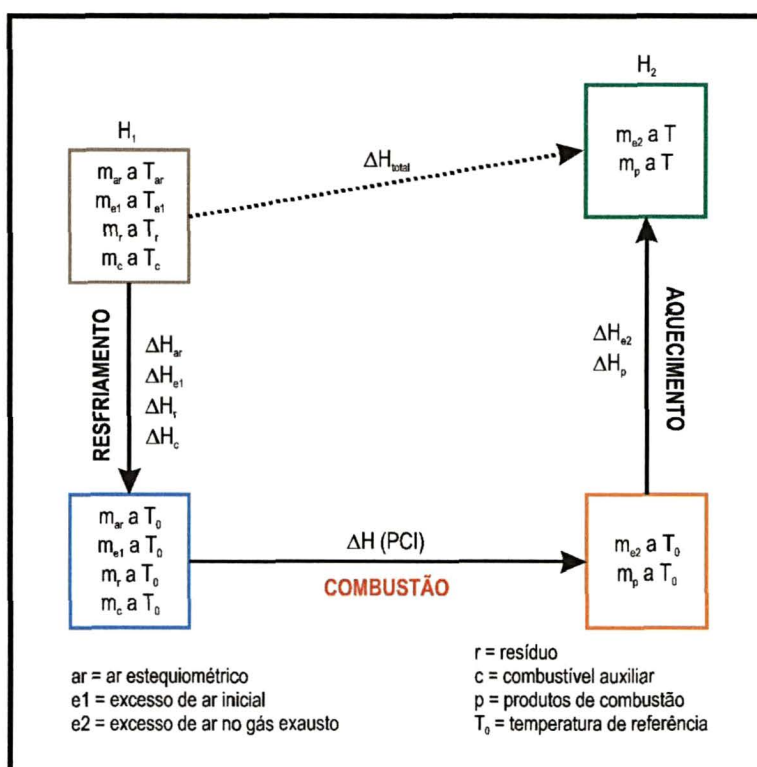


FIGURA 2.8. Esquema de cálculo da temperatura de chama [10].

Como as entalpias das reações e/ou os poderes caloríficos são disponíveis somente a uma determinada temperatura de referência (T_0), os cálculos são realizados de maneira a considerar a reação de combustão nessa temperatura. São determinadas as variações de entalpia associadas ao resfriamento dos reagentes, à reação de combustão, ao aquecimento dos produtos e à perda de calor pelo incinerador:

- etapa de resfriamento:

$$\begin{aligned}\Delta H_{ar} &= m_{ar} c_{Par} (T_0 - T_{ar}) \\ \Delta H_{e1} &= m_{e1} c_{Pe1} (T_0 - T_{e1}) \\ \Delta H_r &= m_r c_{Pr} (T_0 - T_r) \\ \Delta H_c &= m_c c_{Pc} (T_0 - T_c)\end{aligned}\quad (3)$$

onde: ΔH_i = variação de entalpia para resfriar i de uma temperatura inicial T_i à temperatura de referência T_0 (Btu.lb⁻¹_(mistura));

m_i = fração em massa de i na mistura resíduo/combustível (lb.lb⁻¹_(mistura));

c_{Pi} = calor específico médio de i em uma faixa de temperatura de T_i a T_0 (Btu.lb⁻¹.°F⁻¹);

T_i = temperatura inicial de i (°F);

T_0 = temperatura de referência (°F);

$i = ar, e1, r, c$ = ar estequiométrico, excesso de ar inicial, resíduo e combustível, respectivamente;

- etapa de combustão:

$$PCI = m_r (PCI_r) + m_c (PCI_c) \quad (4)$$

onde: PCI = poder calorífico inferior da mistura resíduo/combustível a T_0 (Btu.lb⁻¹_(mistura));

PCI_r = poder calorífico inferior do resíduo a T_0 (Btu.lb⁻¹_(resíduo));

PCI_c = poder calorífico inferior do combustível a T_0 (Btu.lb⁻¹_(combustível));

- etapa de aquecimento:

$$\begin{aligned}\Delta H_{e2} &= m_{e2} c_{Pe2} (T - T_0) \\ \Delta H_P &= \sum m_i c_{Pi} (T - T_0) \\ \Delta H_{e2} + \Delta H_P &= (1 - L).PCI\end{aligned}\quad (5)$$

onde: ΔH_i = variação de entalpia para aquecer i da temperatura de referência T_0 a temperatura de operação do incinerador T (Btu.lb⁻¹_(mistura));

c_{Pi} = calor específico médio de i em uma faixa de temperatura de T_0 a T (Btu.lb⁻¹.°F⁻¹);

L = fração do poder calorífico associado ao processo de combustão que é perdida pelas paredes do incinerador; se o sistema é adiabático, $L = 0$;

$i = e2, P$ = excesso de ar no gás exausto e produtos de combustão, respectivamente;

- balanço total de entalpia:

$$\Delta H_{total} = H_2 - H_1 = \Delta H_{ar} + \Delta H_{e1} + \Delta H_r + \Delta H_c + \Delta H_{e2} + \Delta H_P + PCI \quad (6)$$

Um desenvolvimento matemático simplificado desses cálculos termodinâmicos, que assume uma capacidade calorífica média do gás exausto igual a $0,3 \text{ Btu.lb}^{-1}.\text{°F}^{-1}$, leva à seguinte equação da temperatura do forno:

$$T = 60 + \left\{ \left(\frac{\text{PCI}}{0,3} \right) \cdot \left\{ 1 + [(1 + EA) \cdot (7,5 \cdot 10^{-4}) \cdot (\text{PCI})] \right\}^{-1} \right\} \quad (7)$$

onde T é a temperatura do forno, PCI é o poder calorífico inferior da mistura resíduo/combustível e EA é o suprimento de excesso de ar utilizado na incineração.

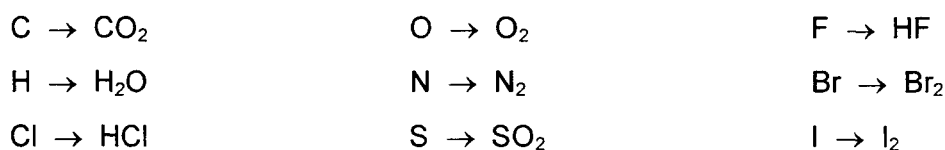
A equação (7) pode ser expressa em termos de EA e PCI:

$$EA = \left\{ \left[\left(\frac{\text{PCI}}{0,3(T - 60)} \right) - 1 \right] \cdot [(7,5 \cdot 10^{-4}) \cdot (\text{PCI})]^{-1} \right\} - 1 \quad (8)$$

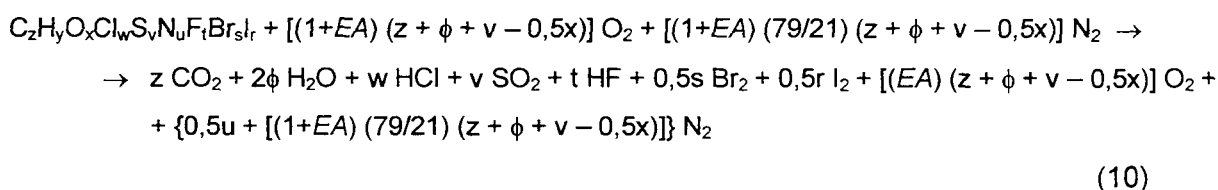
$$\text{PCI} = [0,3(T - 60)] \cdot \left\{ 1 - [0,3(T - 60) \cdot (1 + EA) \cdot (7,5 \cdot 10^{-4})] \right\}^{-1} \quad (9)$$

As unidades nas equações (7), (8) e (9) para T , PCI e EA são $^{\circ}\text{F}$, Btu.lb^{-1} e fração de ar estequiométrico, respectivamente.

O gás exausto consiste dos produtos de combustão, mais nitrogênio e excesso de oxigênio do suprimento de ar. Sua composição é estimada a partir da composição da mistura resíduo/combustível. Uma falha do programa no que diz respeito à determinação da composição do gás exausto é o fato de desconsiderar a formação de óxidos de nitrogênio, importantes poluentes formados durante a combustão de resíduos. Assume-se que os produtos são formados pelas seguintes reações:



É utilizada a seguinte equação química balanceada:



onde: $z, y, x, w, v, u, t, s, r$ = quantidade de matéria ou fração molar de C, H, O, Cl, S, N, F, Br, I presente na mistura resíduo/combustível, respectivamente;

EA = excesso de ar (fração de ar estequiométrico);

$$\phi = \frac{1}{4} (y - w - t), \text{ quando } y > (w + t);$$

$$\phi = 0, \text{ quando } y \leq (w + t).^4$$

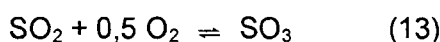
A fração de carbono presente na mistura (constituída somente de C, H, O, Cl, S, N, F, Br, I), x_C , é dada por:

$$x_C = \frac{z}{(z + y + x + w + v + u + t + s + r)} \quad (11)$$

com equações semelhantes aplicáveis aos outros elementos.

As equações (10) e (11) somente são válidas considerando-se que: (i) é desprezada a formação de Cl_2 , SO_3 e NO_x ; (ii) o oxigênio existente na mistura resíduo/combustível é disponível para combustão; (iii) o ar consiste essencialmente de 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio; (iv) as reações de combustão são completas.

O cálculo da composição do gás exausto pelo método estequiométrico é simples, mas as espécies HCl e SO_2 não são totalmente estáveis, e participam dos seguintes equilíbrios, respectivamente:



Considerando tais equilíbrios, a determinação da composição dos gases torna-se complexa, pois as concentrações de equilíbrio de Cl_2 e SO_3 dependem da temperatura do incinerador, que por sua vez depende da composição do gás exausto. Outra complicação surge do fato de as equações (12) e (13) serem interdependentes, pois ambas envolvem a concentração de oxigênio.

O software *HWI* utiliza-se de um procedimento simplificado para a determinação da temperatura do forno e da composição do gás exausto, que começa por uma estimativa da temperatura através da equação (7). O valor encontrado é utilizado no cálculo das constantes de equilíbrio (K) relativas às equações (12) e (13), o que permite que a composição dos gases seja reavaliada, considerando agora a formação de Cl_2 e SO_3 . A temperatura corrigida é calculada então através da equação (6), sendo que os termos ΔH_{e2} e ΔH_p são estimados usando a composição dos gases corrigida. Com esta temperatura, novas constantes de equilíbrio e uma nova composição do gás exausto são estimadas.

O processo se repete até que os valores da temperatura, das constantes de equilíbrio e da composição do gás se tornem constantes.

⁴ O parâmetro ϕ só é incluído se seu valor for positivo.

O programa apresenta então duas tabelas com informações sobre o gás exausto: a primeira com sua composição final, expressa em fração em massa e quantidade de matéria; e a segunda com valores de fluxo em massa, fluxo volumétrico, temperatura, concentração de Cl_2 , SO_3 e material particulado.

Em sequência, são determinados parâmetros de projeto do incinerador. O volume do forno é calculado a partir da taxa de liberação de calor, que pode ser definida pelo usuário ou assumida como o valor médio de $25.000 \text{ Btu.h}^{-1}.\text{ft}^{-3}$:

$$V = \frac{Q}{Q_H} \quad (14)$$

onde: V = volume do forno (ft^3);

Q = taxa de geração de calor (Btu.h^{-1}) = (taxa de alimentação da mistura resíduo/combustível) \times PCI ;

Q_H = taxa de liberação de calor ($\text{Btu.h}^{-1}.\text{ft}^{-3}$).

A partir do volume do forno e da razão comprimento/diâmetro ou da velocidade superficial do gás (qualquer que seja especificado pelo usuário), as dimensões do forno são calculadas com as seguintes equações: ⁵

$$D = \left[\frac{4 V}{\pi (L/D)} \right]^{1/3} \quad (15)$$

$$D = \left(\frac{4 A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (16)$$

$$A = \frac{\dot{V}}{v} \quad (17)$$

$$L = \frac{V}{A} \quad (18)$$

onde: D = diâmetro do forno (ft);

L = comprimento do forno (ft);

A = área da seção transversal do forno (ft^2);

\dot{V} = fluxo volumétrico do gás ($\text{ft}^3.\text{min}^{-1}$);

v = velocidade superficial do gás (ft.min^{-1}).

O tempo de residência dos gases no forno é calculado pela equação:

$$t = \frac{V}{\dot{V}} \quad (19)$$

O software apresenta uma última tabela com os principais parâmetros de projeto do incinerador.

⁵ A forma do forno é assumida como cilíndrica.

2.4 INCINERABILIDADE

No Brasil, a norma NBR 11175 – *Incineração de resíduos sólidos perigosos – Padrões de desempenho* [14] fixa as condições exigíveis de desempenho de equipamentos de incineração de resíduos sólidos perigosos ⁶. É necessária uma autorização do órgão de controle ambiental responsável para que um resíduo possa ser destruído por um determinado incinerador. Do mesmo modo que a legislação norte-americana [16], a NBR 11175 determina que os operadores de um sistema de incineração devem comprovar uma eficiência de destruição e remoção dos principais compostos orgânicos perigosos presentes no resíduo igual a 99,99%. *Principais compostos orgânicos perigosos* (PCOPs) são substâncias presentes no resíduo que constam da listagem n.º 4 da NBR 10004 [15] e que são de difícil queima. Com o propósito de verificação de atendimento aos padrões de desempenho especificados na NBR 11175, são realizadas queimas experimentais, chamadas *testes de queima*, antes de o incinerador entrar em operação normal ou antes de se incinerar um resíduo ainda não especificado na licença.

A eficiência de destruição e remoção é calculada pela seguinte equação [14]:

$$E_d = \frac{C_{PCOP}^{entrada} - C_{PCOP}^{saída}}{C_{PCOP}^{entrada}} \cdot 100\% \quad (20)$$

onde: E_d = eficiência de destruição e remoção;

$C_{PCOP}^{entrada}$ = taxa de alimentação de PCOP na entrada do resíduo ($kg \cdot h^{-1}$);

$C_{PCOP}^{saída}$ = taxa de saída de PCOP medida na chaminé ($kg \cdot h^{-1}$).

Como a demonstração de uma $E_d = 99,99\%$ para cada composto orgânico presente em qualquer resíduo a ser alimentado em um incinerador é extremamente cara e trabalhosa, somente compostos selecionados são avaliados nos testes de queima [9, 17, 18]. Se o resíduo possuir mais de um componente passível de ser classificado como PCOP, a seleção deverá ser baseada no grau de dificuldade de incineração e na quantidade presente no resíduo [9]. O composto orgânico que apresentar a maior dificuldade de incineração deve ser designado como o PCOP [2, 19]; assume-se que, se o PCOP é destruído com uma E_d de 99,99% em determinadas condições de operação, a destruição dos demais componentes do resíduo será completa [20].

⁶ Esta norma utiliza-se dos critérios de classificação de resíduos sólidos recomendados pela NBR 10004 – *Resíduos Sólidos* [15].

Incinerabilidade é um conceito que foi elaborado para permitir a comparação entre as dificuldades de destruição de compostos orgânicos. O desenvolvimento de uma *escala de incinerabilidade* para compostos candidatos a PCOPs é de óbvia utilidade.

Algumas escalas de incinerabilidade têm sido propostas, sendo o objetivo de cada uma delas correlacionar uma propriedade mensurável do composto à sua incinerabilidade. Cada escala está baseada em uma propriedade diferente do composto. A dificuldade em utilizar essas escalas consiste no fato de que, enquanto cada método de escala está associado a um mecanismo específico de destruição, dentro de um incinerador o resíduo é sujeito a uma combinação de mecanismos de destruição [9]. Como resultado são verificadas algumas diferenças na ordem dos compostos classificados por diferentes escalas.

A agência ambiental norte-americana – *Environmental Protection Agency* (U.S. EPA) – propôs, em 1981, uma escala de incinerabilidade baseada no calor de combustão das substâncias (ΔH_c por unidade de massa) [19, 21, 22]. A hipótese por trás dessa escala assume que compostos com grande calor de combustão produzem uma alta temperatura de chama devido à liberação de calor durante a reação de combustão; presume-se que a destruição de um composto é maior quanto mais alta for a temperatura de chama, ou seja, quanto maior for o calor de combustão [17, 18, 21, 22]. O uso do calor de combustão, uma propriedade termodinâmica, para ordenar a incinerabilidade de compostos orgânicos recebeu críticas principalmente porque a formação de poluentes em incineradores é controlada por fatores cinéticos e não termodinâmicos [18, 23].

Outros métodos de elaboração de escalas de incinerabilidade propostos baseiam-se em: (i) temperaturas de auto-ignição, (ii) tempo de ignição, (iii) oxidação térmica e taxas de decomposição na ausência de chamas, (iv) velocidades de ataque de radicais livres, (v) cinética teórica de chamas [17, 21, 23, 24].

Estudos de estabilidade térmica em fase gasosa têm sido desenvolvidos por pesquisadores da *University of Dayton* (Ohio, EUA) com o apoio da U.S. EPA, visando a proposta de um método alternativo para escala de incinerabilidade [17, 18, 21, 22, 25]. Tais estudos consistem na determinação experimental do perfil de decomposição térmica de diversos compostos orgânicos perigosos sob condições de atmosfera e temperatura controladas. Os experimentos são realizados em um sistema chamado TDU-GC (*Thermal Decomposition Unity – Gas Chromatographic System*), constituído basicamente por uma câmara de injeção de amostras, um reator tubular e um sistema analítico de cromatografia a gás. Uma amostra do composto em estudo é depositada na câmara de injeção, que é lentamente aquecida a 250 – 300 °C, proporcionando a dessorção gradual das moléculas da amostra. As moléculas são então arrastadas por um fluxo de gás, que pode ser nitrogênio, ar ou uma mistura oxi-

gênio/nitrogênio. O fluxo passa através de um reator tubular a alta temperatura, onde a amostra sofre decomposição térmica. Saindo do reator, os produtos de decomposição térmica e a amostra inicial remanescente são analisados em um cromatógrafo a gás de alta resolução. Os parâmetros que podem ser variados durante os experimentos são: a temperatura do reator, a quantidade de oxigênio disponível, o fluxo do gás e, conseqüentemente, o tempo de residência no interior do reator. É possível traçar um perfil de decomposição térmica em fase gasosa, semelhante a uma curva de análise termogravimétrica, pela determinação da quantidade de amostra que deixa o reator sem sofrer decomposição. O perfil de decomposição térmica permite estimar a temperatura necessária para destruição de 99% e 99,99% da substância, em um determinado tempo de residência ($T_{99}(t)$ e $T_{99,99}(t)$, respectivamente). Vários compostos podem então ser ordenados com base nos valores de $T_{99}(t)$ e $T_{99,99}(t)$, sendo que quanto menores forem essas temperaturas, maior a incinerabilidade da substância.⁷

A combustão da maioria dos materiais orgânicos moleculares resulta em destruição total desde que a temperatura, a quantidade de oxigênio disponível e o grau de agitação a que são submetidos esses materiais sejam adequados. Em análise térmica, essa destruição total implicaria em total perda de massa, sem a existência de material residual. No caso de materiais sólidos contendo metais, a destruição total da fração orgânica não representa total perda de massa, pois resulta um resíduo inorgânico, como óxidos ou sais metálicos. Ainda, uma determinada substância perigosa pode tornar-se inerte, ou seja, deixar de ser perigosa, simplesmente pela perda de uma fração de sua molécula por decomposição térmica, e não necessariamente pela decomposição total a cinzas. Todos esses fatos devem ser levados em consideração ao se estabelecer critérios para eficiência de destruição de substâncias perigosas.

A destruição de um resíduo no processo de incineração é função da temperatura, do tempo de residência dentro do forno, da turbulência a que é submetido, da quantidade de oxigênio disponível para combustão e de propriedades de seus componentes [2]. A taxa de destruição de um composto pode ser definida como:

$$dC/dt = -kC$$

onde C é a concentração do composto no resíduo a um determinado tempo t , e k é o coeficiente de velocidade. A integração da equação leva a:

$$t = (1/k) \ln(C_0/C)$$

⁷ No Anexo A pode ser vista uma tabela comparando alguns resultados obtidos por este método com a escala baseada em calor de combustão.

sendo C_0 a concentração inicial do composto no resíduo. Expressando k através da equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

tem-se a definição do índice de eficiência de destruição N (equação (20)):

$$N = 1 - C/C_0$$

$$N = 1 - e^{-kt}$$

$$N = 1 - \exp [-At \cdot \exp (-E/RT)] \quad (21)$$

onde T é a temperatura do incinerador (K), t é o tempo de residência médio do resíduo dentro do forno (s), A é o fator pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1}), E é a energia de ativação (cal.mol^{-1} ou J.mol^{-1}), e R é a constante dos gases ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [2].

A equação (21) também pode ser escrita em função de T [2, 21]:

$$T = \frac{E}{R} \cdot \left[\ln \left(\frac{-At}{\ln(1-N)} \right) \right]^{-1} \quad (22)$$

É possível estimar a temperatura necessária e suficiente para a destruição de 99 ou 99,99% de uma determinada substância conhecendo-se os parâmetros cinéticos (E , A) de sua decomposição térmica. Como já foi mencionado, a análise termogravimétrica possibilita meios para a determinação desses parâmetros cinéticos.

Uma substância sólida ao ser aquecida pode sofrer fusão, ebulição, sublimação, pirólise ou combustão, ou ainda mais de um desses processos simultaneamente (Figura 2.9).

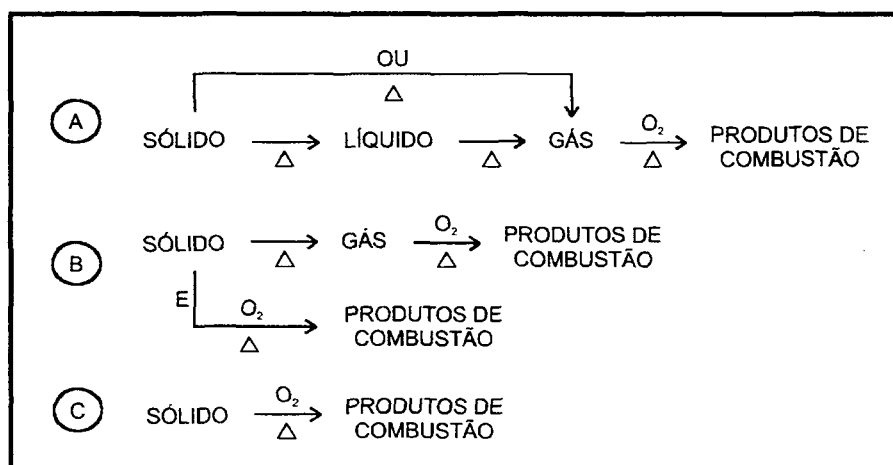


FIGURA 2.9. Fenômenos térmicos.

O caso A, apresentado na figura anterior, é objeto de estudo dos pesquisadores da *University of Dayton*, apoiados pela U.S. EPA, que analisam a destruição térmica de líquidos. O caso B é bastante complexo, e a análise cinética da combustão é dificultada pelo fato de os processos estarem ocorrendo concomitantemente. Em análises térmicas efetuadas durante uma fase preliminar deste trabalho com amostras de substâncias agroquímicas (herbicidas e inseticidas),⁸ foram verificados processos semelhantes ao B, e constatou-se que, para uma melhor interpretação das curvas de análise térmica e da cinética dos processos, seria necessário um conhecimento detalhado a respeito dos produtos das reações de decomposição e dos mecanismos envolvidos. O caso C, supostamente mais simples, foi escolhido então para nossos estudos.

⁸ As análises dos agroquímicos estão descritas no Anexo B.

3 ANÁLISE TÉRMICA E CINÉTICA

3.1 ASPECTOS GERAIS

Análise térmica é definida pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA) como o conjunto de técnicas com as quais mede-se a variação de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [26, 27, 28, 29]. Uma lista das principais técnicas de análise térmica é apresentada na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Principais técnicas de análise térmica [26, 28].

Propriedade medida	Técnica	Abreviação ¹
Massa	Termogravimetria	TG
	Termogravimetria Derivativa	DTG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria Diferencial de Varredura	DSC
Dimensões	Termodilatometria	
Propriedades mecânicas	Análise Termomecânica	TMA
	Análise Mecânica Dinâmica	DMA
Propriedades ópticas	Termooptometria ou Termomicroscopia	
Propriedades magnéticas	Termomagnetometria	TM
Propriedades elétricas	Termoeletrometria	
Propriedades acústicas	Termosonometria ou Termoacustimetria	TS
Constante dielétrica	Análise Térmica Dielétrica	DETA
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
	Oxoluminescência (em oxigênio)	
Reflectância	Reflectância Dinâmica	DR
Difração	Difração de Raio-X a Altas Temperaturas	HTXRD
Ressonância	Ressonância Magnética Nuclear a Altas Temperaturas	PMRTA
Evolução de gás	Análise de Evolução de Gás	EGA
Evolução de gás radioativo	Análise Térmica de Emissão	ETA
Evolução de partículas	Análise termoparticulada	TPA

Para uma melhor interpretação dos resultados, as medidas de análise térmica são normalmente complementadas por outras técnicas, como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ultravioleta, ressonância magnética nuclear, difratometria de raios-X, análise elementar, métodos microscópicos, etc. [27].

¹ Neste trabalho são utilizadas as abreviações dos nomes em inglês das técnicas de análise térmica.

Pode-se enumerar algumas vantagens da análise térmica como método analítico: (i) a amostra pode ser estudada em uma ampla faixa de temperatura e com vários programas de aquecimento; (ii) sólidos, líquidos ou géis podem ser estudados em diferentes tipos de recipientes; (iii) são necessárias pequenas quantidades de amostra (de $0,1\mu\text{g}$ a 10 mg); (iv) pode-se controlar a atmosfera nas proximidades da amostra; (v) o tempo de análise pode variar de poucos minutos a algumas horas; (vi) a maioria das técnicas pode ser aplicada a sistemas a altas e baixas pressões; (vii) os equipamentos são relativamente baratos [26, 27].

Independentemente da taxa de variação de temperatura, em uma análise térmica as propriedades da amostra são medidas em condições de não-equilíbrio. Os dados gerados são influenciados por parâmetros experimentais como a dimensão e a massa da amostra, a velocidade de resfriamento ou aquecimento, a natureza e a composição da atmosfera nas proximidades da amostra, a condutividade térmica do material e do recipiente, as dimensões e o formato do porta-amostra, a história térmica e mecânica da amostra, e o princípio de funcionamento do equipamento [26, 27].

Todos os equipamentos de análise térmica possuem elementos em comum, a saber: forno, porta-amostra, sensor para medida da propriedade física estudada, controlador de atmosfera, programador de temperatura e registrador [27]. Um esquema geral da configuração de um instrumento de análise térmica é apresentado na Figura 3.1.

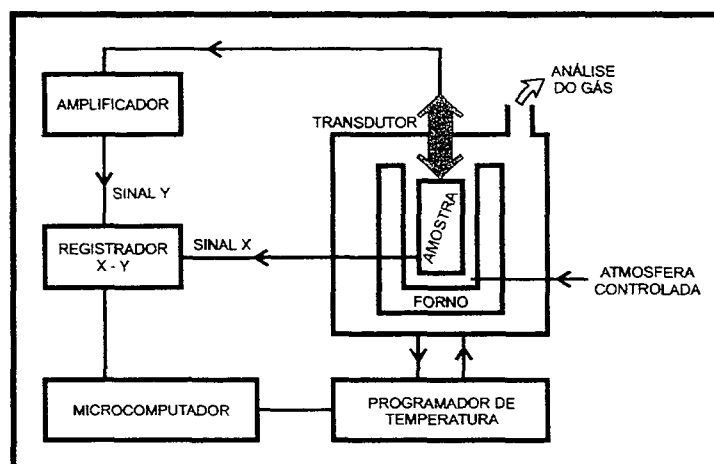


FIGURA 3.1. Equipamento de análise térmica: esquema geral. Adaptado de [26].

3.2 EVENTOS TÉRMICOS [26]

Quando uma substância pura, no estado sólido, é aquecida em uma atmosfera inerte, o aumento nos movimentos moleculares, atômicos ou iônicos pode causar mudança na estrutura cristalina, sinterização, fusão ou sublimação. Se as forças intramoleculares forem mais fracas do que as forças intermoleculares, a substância pode se decompor formando novos fragmentos moleculares, os quais podem ser ou não voláteis na temperatura de decomposição. Reações mais complexas ocorrem quando o sólido inicial reage com a atmosfera circundante.

Quando o material inicial é composto de mais de uma substância sólida, existe um número maior de possíveis interações resultantes do aquecimento e da formação de novas fases; novos compostos podem resultar de reações de adição ou dupla decomposição, o material pode se transformar em uma solução sólida ou ainda em uma mistura eutética.

As transformações que uma amostra sólida sofre com o aquecimento são acompanhadas por variações de entalpia e/ou por variações de massa, podendo portanto ser estudadas por uma ou mais técnicas de análise térmica. Os principais eventos térmicos que podem ocorrer com uma amostra sólida estão resumidos na Tabela 3.2.

TABELA 3.2. Eventos térmicos [26].

$A(s_1) \rightarrow A(s_2)$	transição de fase estrutural
$A(s_1) \rightarrow A(l)$	fusão
$A(s_1) \rightarrow A(g)$	sublimação
$A(s_1) \rightarrow B(s) + \text{gases}$	decomposição térmica
$A(s_1) \rightarrow \text{gases}$	pirólise
$A(\text{vidro}) \rightarrow A(\text{borracha})$	transição vítrea
$A(s) + B(g) \rightarrow C(s)$	oxidação total
$A(s) + B(g) \rightarrow \text{gases}$	combustão/volatilização
$A(s) + (\text{gases})_1 \rightarrow A(s) + (\text{gases})_2$	catálise heterogênea
$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$	adição
$AB(s) + CD(s) \rightarrow AD(s) + CB(s)$	dupla troca

3.3 TERMOGRAVIMETRIA

Termogravimetria é o ramo da análise térmica que examina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (no modo dinâmico), ou em função do tempo (no modo isotérmico).

Não são todos os eventos térmicos que causam variações de massa na amostra, mas fenômenos como dessorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição são passíveis de estudo por termogravimetria [26, 27]. TG é usada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de diversos tipos de materiais sob uma variedade de condições experimentais, e também para examinar a cinética dos processos físico-químicos ocorrendo na amostra [27]. O comportamento da amostra durante uma análise termogravimétrica é fortemente influenciado por: (i) velocidade de aquecimento ou resfriamento; (ii) massa, volume e estado físico da amostra; (iii) formato e natureza do recipiente porta-amostra; e (iv) natureza, composição e pressão da atmosfera dentro do forno [27, 29].

As curvas de termogravimetria são gráficos normalmente impressos com a variação de massa (Δm), em porcentagem (%) ou unidades de massa (mg), indicada no eixo vertical, e a temperatura (T) ou o tempo (t), nas suas respectivas unidades, indicados no eixo horizontal. Uma representação esquemática de uma curva de TG para um processo de decomposição em uma única etapa é apresentada na Figura 3.2. Uma reação é caracterizada pelas temperaturas inicial e final – T_i e T_f , respectivamente; o intervalo $T_i - T_f$ depende das condições experimentais [27].

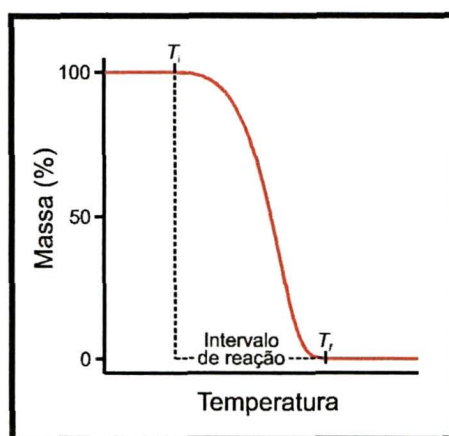


FIGURA 3.2. Curva de TG esquemática (modo dinâmico): decomposição em etapa única.

As medidas de termogravimetria são realizadas em uma *termobalança*, cujos principais constituintes são uma balança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um registrador de dados [26, 27]. Na Figura 3.3 está ilustrada a configuração do equipamento Netzsch TG 209, utilizado na realização das análises deste trabalho.

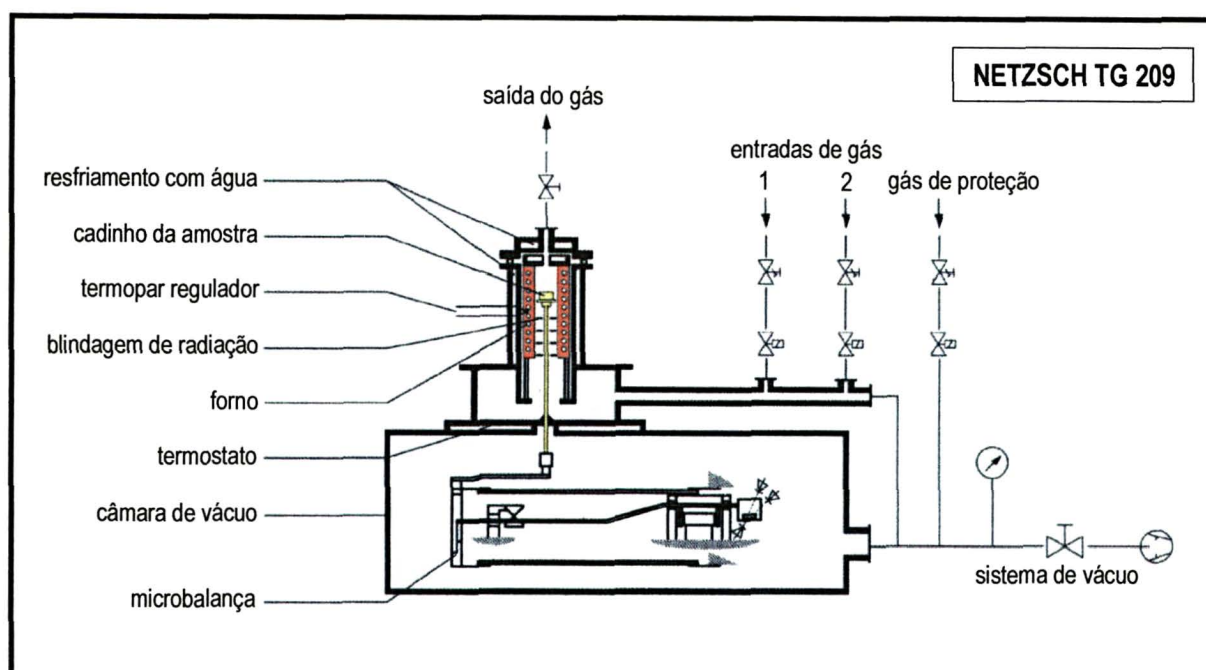


FIGURA 3.3. Desenho esquemático do equipamento Netzsch TG 209.

As microbalanças mais comuns utilizadas em TG são dos tipos trave, viga, mola e torção [26, 27]. Normalmente, são do tipo ponto nulo, e apresentam sensibilidade típica de $\pm 1 \mu\text{g}$ e capacidade máxima de 1 g [26, 27, 28]. A microbalança deve ser capaz de registrar, de maneira precisa e reprodutível, a mudança de massa da amostra sob diferentes condições de atmosfera e em uma ampla faixa de temperatura. É necessária a calibração periódica da microbalança; o método de calibração pode ser mecânico (uso de pesos padrões) ou eletrônico (massa de referência interna), dependendo do instrumento [27].

A amostra a ser analisada é depositada em um porta-amostra ou cadinho, que pode ser suportado sobre ou suspenso por uma haste da microbalança. É utilizada uma variedade de tamanhos e formatos de cadinhos; os materiais mais comuns são platina, alumínio, alumina, quartzo e cerâmicas [26, 27]. É importante não ocorrer reação química entre a amostra e o cadinho, tampouco entre a atmosfera circundante e o cadinho. O limite de aquecimento de um cadinho deve ser 100°C abaixo de seu ponto de fusão [27]. O cadinho deve transmitir o calor para a amostra, ou da amostra para o termopar, da maneira mais uniforme e eficiente possível; a forma, a condutividade térmica e a massa do cadinho são portanto importantes [27].

O forno constituinte da termobalança deve apresentar uma *zona quente*, de temperatura uniforme, de tamanho suficiente para envolver o porta-amostra; em geral a temperatura dessa zona quente corresponde à temperatura registrada pelo termopar [26, 27, 28]. A termobalança pode apresentar várias configurações, por exemplo: a microbalança localizada abaixo do forno, ou acima do forno, ou ainda paralelamente ao forno [26, 27, 28]. É importante que o forno alcance a temperatura de partida da análise o mais rapidamente possível, e também que o mecanismo da balança não seja afetado por radiação ou convecção de calor [26]. O sistema de aquecimento do forno mais comum é pelo uso de uma resistência elétrica, cujo enrolamento deve ser não-indutivo a fim de evitar interações magnéticas com a amostra [26, 27, 28]. Os tipos de resistência mais utilizados são Ni-Cr, Pt, Pt-Rh e SiC [27]. Outros sistemas de aquecimento podem ser: radiação infravermelho, microondas, laser e campo eletromagnético de alta frequência.

A operação do forno é controlada por um programador de temperatura, que garante o aquecimento linear em uma faixa de taxas de aquecimento.

A análise termogravimétrica pode ser realizada sob uma variedade de condições de atmosfera, que incluem alta pressão (até 300 MPa), vácuo (10^{-3} Pa) e pressão atmosférica na presença de um gás inerte, corrosivo, oxidante ou redutor [26, 27]. Curvas de correção devem ser feitas para descontar o efeito de boiamento, que consiste em uma aparente variação de massa da amostra resultante de uma mudança de densidade do gás com o aquecimento. A baixas pressões, ocorre um fluxo termomolecular resultante do gradiente de temperatura ao longo do porta-amostra e do suporte; esse gradiente causa um fluxo molecular no sentido quente \rightarrow frio, afetando a variação de massa da amostra [26]. Em pressão atmosférica, pode-se operar com fluxo de gás ou com atmosfera estática. O fluxo gasoso apresenta as vantagens de: (i) reduzir a condensação de produtos de reação nas partes frias do mecanismo de pesagem; (ii) elimina produtos corrosivos; (iii) reduz reações secundárias; e (iv) auxilia no processo de resfriamento do forno [26]. O fluxo de gás deve ser mantido constante para evitar distúrbios na balança. Gases utilizados em TG incluem ar, Ar, Cl_2 , CO_2 , H_2 , HCN, H_2O , He, N_2 , O_2 e SO_2 . O compartimento da microbalança deve ser mantido constantemente sob fluxo de um gás inerte, como He ou N_2 seco [27].

A taxa de aquecimento do forno tem bastante influência na forma da curva de TG. O efeito mais visível é o deslocamento da curva para temperaturas mais altas com o aumento da velocidade de aquecimento. Em outras palavras, para um mesmo processo, o aumento da taxa de aquecimento tem como consequência o aumento nas temperaturas inicial e final (T_i e T_f) da reação [27, 29].

Uma análise termogravimétrica pode ser realizada com diferentes programas de temperatura: (i) análise dinâmica, com taxa de aquecimento constante; (ii) análise isotérmica (a temperatura constante e pré-determinada), na qual a variação da massa é medida em função do tempo; (iii) método “*jump*”, no qual a amostra é mantida a uma temperatura fixa por um certo período de tempo, a temperatura sofre então uma variação descontínua (um salto), e tem início uma nova etapa isotérmica, e assim consecutivamente, com a variação de massa sendo novamente medida em função do tempo.

Na análise termogravimétrica da decomposição de uma amostra, reações superpostas são algumas vezes de difícil resolução. Nesses casos, a termogravimetria derivativa (DTG) costuma ser muito útil na interpretação das curvas de TG [27]. Em uma curva de DTG, a variação de massa em relação à temperatura ou tempo ($\Delta m/dT$ ou $\Delta m/df$) é indicada no eixo vertical, e o tempo ou a temperatura são indicados no eixo horizontal. O ponto de inflexão de um processo de variação de massa torna-se um mínimo na curva derivativa e, para um intervalo onde a massa se mantém constante, dm/dT é zero. Um pico na curva do DTG corresponde à taxa máxima de variação de massa, e a área sob a curva é proporcional à variação de massa.

A análise termogravimétrica pode ser aplicada no estudo de estabilidade térmica de materiais como explosivos e produtos farmacêuticos [27]. Curvas de TG para materiais mais complexos, como minerais e polímeros, podem não ser facilmente interpretadas em termos da identificação das reações ocorridas, mas costumam servir como “impressão digital” das substâncias [27]. Também pode-se utilizar a termogravimetria em medidas de temperatura de vaporização e pressão de vapor [27, 30]. Para processos bem definidos, a análise termogravimétrica pode ser utilizada na determinação de parâmetros cinéticos [26, 27, 30].

3.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As técnicas de *análise térmica diferencial* (DTA) e *calorimetria diferencial de varredura* (DSC) estudam a variação de energia de uma substância, quando submetida a um programa de aquecimento.

No equipamento de DTA, o suporte do porta-amostra localiza-se no centro do forno; em um porta-amostra coloca-se a amostra e em outro coloca-se um material de referência inerte, como α -alumina. Termopares em contato com os cadinhos medem a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura do forno é controlada

por um programa de temperatura. A temperatura da amostra e do material de referência aumentam uniformemente com o aquecimento do forno (a uma taxa programada); se a amostra sofre uma mudança de fase, ela absorve ou libera energia, e uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência é detectada [26, 27, 28]. A curva de DTA apresenta essa diferença de temperatura em função da temperatura do forno (modo dinâmico), ou em função do tempo (modo isotérmico).

Em DSC, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura por um programa controlado, e qualquer diferença de energia no fornecimento individual à amostra e à referência é registrada [26, 28].

DTA e DSC são as técnicas de análise térmica mais versáteis, e podem ser aplicadas no estudo de minerais, produtos farmacêuticos, polímeros e derivados de petróleo, entre outros. Ambas as técnicas podem ser usadas como “impressão digital” das substâncias em estudo, permitem a detecção de transições de fase sólido-sólido, geram informações a respeito de variações de entalpia durante os eventos térmicos; DSC pode ser utilizada na medida de entalpias de vaporização e sublimação, na medida de capacidade calorífica, e também na determinação de pureza da amostra.

3.5 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

3.5.1 Aspectos Gerais

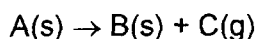
Desde a introdução de métodos termoanalíticos na investigação do comportamento térmico de vários sistemas, consideráveis esforços têm sido realizados visando a utilização de dados experimentais na estimativa de parâmetros que caracterizem a cinética e a termodinâmica dos processos em estudo [26, 29].

Quando começou a ser utilizada em estudos de velocidade de reação, a análise térmica era aplicada em condições isotérmicas, e podia-se obter uma descrição cinética completa do processo investigado a partir dos dados de vários experimentos independentes realizados em diferentes temperaturas [31]. Os métodos termoanalíticos não-isotérmicos ou dinâmicos, introduzidos mais tarde, logo ganharam vários adeptos devido ao fato de que toda a informação de interesse poderia ser obtida de apenas um experimento [32]; atualmente são estes os métodos mais comumente utilizados, apesar das numerosas dificulda-

des que surgem da descrição matemática da cinética de reações não-isotérmicas, e também de imperfeições nos modelos aceitos para reações no estado sólido [31].

Os objetivos primários de considerações cinéticas são: a determinação de uma descrição matemática simples do processo, e o cálculo dos parâmetros cinéticos [29, 31].

Quando uma substância sólida é aquecida, uma das muitas mudanças possíveis que a amostra pode sofrer é a decomposição. Para uma reação heterogênea do tipo:



o conceito de concentração não tem significado e o progresso da reação pode ser medido através do grau de conversão α , adimensional, definido em termos da variação de massa da amostra:

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f) \quad (23)$$

onde m_0 é a massa inicial, m_f é a massa da amostra quando a reação está completa, e m é a massa da amostra em um tempo t qualquer durante a reação [26].

Um estudo cinético envolve a medida de α em função do tempo t a uma temperatura constante, ou em função da temperatura T , que cresce de acordo com um programa de aquecimento geralmente linear, ou seja, com taxa de aquecimento ϕ constante ($\phi = dT/dt$). O método isotérmico, α em função de t , corresponde à curva de cinética convencional, enquanto a medida de α em função da temperatura T é a base dos métodos dinâmicos de análise térmica [26].

A análise cinética de resultados isotérmicos e dinâmicos envolve a tentativa de relacionar os valores de (α, t) ou (α, T) observados experimentalmente com valores previstos para uma série limitada de modelos baseados em processos de nucleação e crescimento, difusão, ou alguma outra forma de progresso da interface reagente/produto [26, 27]. As expressões derivadas desses modelos podem ser escritas em forma integral (com T constante):

$$f(\alpha) = k(t - t_0)$$

ou forma diferencial:

$$d\alpha/dt = k g(\alpha)$$

onde k é o coeficiente de velocidade da reação e $1/g(\alpha) = d[f(\alpha)]/d\alpha$.

O efeito da temperatura é introduzido com o uso da equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

(onde A é o fator de frequência ou fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, e R é a constante dos gases); de modo que:

$$d\alpha/dt = Ae^{-E/RT} g(\alpha)$$

Para medidas dinâmicas pode-se escrever, utilizando a taxa de aquecimento ϕ :

$$d\alpha/dT = (d\alpha/dt) (dt/dT) = (1/\phi) (d\alpha/dt)$$

e portanto:

$$d\alpha/dT = (1/\phi) (d\alpha/dt) = (A/\phi) e^{-E/RT} g(\alpha) \quad (24)$$

Separando as variáveis obtém-se:

$$d\alpha/g(\alpha) = (A/\phi) e^{-E/RT} dT$$

Integrando entre os limites $\alpha = 0$ quando $T = T_0$ e $\alpha = \alpha$ quando $T = T$:

$$\int_0^\alpha (1/g(\alpha)) d\alpha = f(\alpha) = \int_{T_0}^T (A/\phi) e^{-E/RT} dT$$

Como:

$$\begin{aligned} \int_0^{T_0} (A/\phi) e^{-E/RT} dT &= 0 \\ f(\alpha) &= \int_0^T (A/\phi) e^{-E/RT} dT \quad (25) \end{aligned}$$

O resultado de um experimento não-isotérmico será uma série de valores de uma variável como, por exemplo, a massa, que é facilmente convertida a α , a várias temperaturas T . Portanto, as incógnitas nas equações (24) e (25) são os valores de E e A , e a forma das funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$. Algumas propostas para essas funções, segundo diversos mecanismos, podem ser vistas na Tabela 3.3.

Os métodos utilizados na análise dos dados cinéticos não-isotérmicos são normalmente divididos em: métodos diferenciais, baseados no uso da equação (24), e métodos integrais, baseados no uso da equação (25) [26, 33]. Uma revisão sobre o assunto pode ser encontrada na referência [34].

Os métodos de determinação de parâmetros cinéticos utilizados neste trabalho foram: (i) **método ASTM E 1641-94** [35], (ii) **método ASTM E 698-79** [36] e (iii) **método de Kissinger** [37]. Os três são aplicáveis a reações do tipo: sólido \rightarrow sólido + gás, cujo comportamento pode ser descrito pela lei geral de velocidade de reação e pela equação de Arrhenius.

TABELA 3.3. Funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ segundo diversos mecanismos [26].

Modelos	$f(\alpha) = kt$	$g(\alpha) = 1/k (d\alpha/dt)$
1. Curvas α-tempo aceleratórias		
P1 - Power Law	$\alpha^{1/n} *$	$n(\alpha)^{(n-1)/n} *$
E1 - Lei exponencial	$\ln \alpha$	α
2. Curvas α-tempo sigmoidais		
A2 - Avrami-Erofe'ev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3 - Avrami-Erofe'ev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A4 - Avrami-Erofe'ev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
B1 - Prout-Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\alpha(1-\alpha)$
3. Curvas α-tempo deceleratórias		
3.1 Baseadas em modelos geométricos		
R2 - Contração de área	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3 - Contração de volume	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
3.2 Baseadas em mecanismos de difusão		
D1 - Unidimensional	α^2	$\frac{1}{2} \alpha$
D2 - Bidimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D3 - Tridimensional	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$\frac{3}{2} (1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
D4 - Ginstling-Brounshtein	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2} [(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$
3.1 Baseadas em ordem de reação		
F1 - Primeira ordem	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F2 - Segunda ordem	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F3 - Terceira ordem	$[1/(1-\alpha)]^2$	$(1-\alpha)^3$

* n = ordem de reação

3.5.2 Método ASTM E 1641-94

É um método integral baseado nos trabalhos de Flynn e Wall [38] e Doyle [39]. Permite a determinação da energia de ativação e do fator pré-exponencial relativos à decomposição de uma substância a partir das curvas de TG, e independe da ordem de reação. Recomenda o uso de no mínimo quatro taxas de aquecimento diferentes. Para cada curva obtida, determina-se a temperatura para um grau de conversão constante. O coeficiente angular de um gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento contra o inverso dessa temperatura permite estimar um primeiro valor de energia de ativação:

$$E = -\frac{R}{b} \cdot \left(\frac{d \log \phi}{d(1/T)} \right) \quad (26)$$

onde E é a energia de ativação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), ϕ é a taxa de aquecimento ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$), T é a temperatura a um grau de conversão constante (K), R é a constante dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e b é uma constante de aproximação ($0,457 \text{ K}^{-1}$ para a primeira iteração). Calcula-se E/RT e encontra-se um novo valor de b em tabela fornecida no método, a partir do que se faz um refi-

namento do primeiro valor de energia de ativação. O refinamento se repete até uma variação inferior a 1% no valor de E .

O fator pré-exponencial de Arrhenius é calculado pela seguinte equação:

$$A = -\frac{\phi'}{E} \cdot R \cdot \ln(1 - \alpha) \cdot 10^9 \quad (27)$$

onde A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), ϕ' é a taxa de aquecimento mais próxima ao valor médio de todas as taxas experimentais, α é o grau de conversão (equação (23)) e a também é uma constante de aproximação tabelada.

A norma recomenda a determinação dos parâmetros cinéticos para vários graus de conversão, e sugere a escolha de valores de α representando os primeiros estágios da decomposição (até 20%). No entanto, Flynn e Wall [34] apresentam resultados determinados para valores de α variando de 0,02 a 0,98. Se duas reações ocorrem competitivamente, no início e no final da conversão uma ou outra reação pode ter maior influência nos valores dos parâmetros cinéticos, dependendo da taxa de aquecimento utilizada na análise. Na tentativa de minimizar o efeito dessas prováveis influências, os resultados determinados por este método (apresentados no Capítulo 4) são médias dos parâmetros obtidos para a faixa central da conversão – 40, 50 e 60 %. ²

3.5.3 Método ASTM E 698-79

Este é um método diferencial baseado nos trabalhos de Doyle [39], Ozawa [40] e Duswalt [41].

São utilizadas na determinação dos parâmetros cinéticos as temperaturas correspondentes à maior taxa de conversão dos processos de decomposição. Portanto, pode-se trabalhar com as temperaturas dos picos de DSC, DTA ou DTG, para várias taxas de aquecimento diferentes.

Calcula-se primeiramente um valor aproximado de E através da seguinte equação:

$$E = -2,19 R \cdot \left(\frac{d \log \phi}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad (28)$$

² Apesar da deconvolução das curvas de DTG, realizada para as amostras investigadas, permitir uma simplificação no tratamento dos dados de análise térmica e na estimativa dos parâmetros cinéticos, não se pode garantir que estejam sendo tratados processos isolados; daí a escolha por se trabalhar com a faixa central de grau de conversão.

onde $[d \log(\phi)/d(1/T)]$ é o coeficiente angular de um gráfico de $\log(\phi)$ contra $1/T$. A seguir é feito um refinamento desse primeiro valor pelo uso de uma constante numérica tabelada (D), correspondente ao valor de E/RT , pela utilização da seguinte expressão:

$$E = -2,303 \frac{R}{D} \cdot \left(\frac{d \log \phi}{d(1/T)} \right) \quad (29)$$

Os cálculos do refinamento são repetidos até se obter um valor constante de E .

O fator pré-exponencial de Arrhenius é então calculado através da seguinte equação:

$$A = \frac{\phi' \cdot E \cdot \exp(E/RT)}{RT^2} \quad (30)$$

onde ϕ' e T são valores centrais da série de resultados de análise térmica.

O método recomenda a realização das análises termogravimétricas em taxas de aquecimento entre 1 e 20 K.min⁻¹.

3.5.4 Método de Kissinger

Também é um método diferencial que utiliza as temperaturas correspondentes à maior taxa de conversão dos processos de decomposição.³

Determina-se o valor de E através da equação:

$$-\frac{E}{R} = \frac{d \left(\ln \frac{\phi}{T^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (31)$$

onde $[d \ln (\phi/T^2)/d(1/T)]$ é o coeficiente angular de um gráfico de $\ln (\phi/T^2)$ contra $1/T$. O valor do $\ln A$ é obtido pelo uso da seguinte equação:

$$\ln A = \ln \left(\frac{E}{R} \right) + \ln \left(\frac{\phi}{T^2} \right) + \frac{E}{RT} \quad (32)$$

As equações (26) – (32) foram utilizadas nos cálculos de parâmetros cinéticos da decomposição térmica das substâncias testadas neste trabalho, cujos resultados são apresentados no Capítulo 4.

³ O método de Kissinger é proposto como “método alternativo” na norma ASTM E 698-79.

4 TRABALHO EXPERIMENTAL E DISCUSSÕES

4.1 SIMULAÇÕES

Aqui serão apresentadas simulações de cálculos de parâmetros de incineração utilizando-se o *Software HWI* [10], para dimensionamento de um incinerador piloto. A intenção é estudar a interação de fatores como temperatura de operação, excesso de ar, composição do resíduo e do combustível auxiliar no funcionamento de um incinerador de pequeno porte.

Como a incineração é uma tecnologia aplicada aos mais variados tipos de resíduos, é difícil estabelecer a composição de uma mistura resíduo/combustível que possa ser considerada 'típica'. Houve então a necessidade de definir uma mistura resíduo/combustível hipotética que pudesse ser aplicada nas simulações. A composição elementar dessa mistura hipotética ¹ é apresentada na Tabela 4.1.

Foram realizadas quatro simulações: nas três primeiras, diferentes porcentagens de excesso de ar foram fornecidas e o programa calculou a temperatura de operação do incinerador; na última simulação, foi determinada a quantidade de excesso de ar necessária para que o forno operasse à temperatura de 850°C (valor médio da temperatura no interior da câmara de combustão de um incinerador rotativo).

TABELA 4.1. Composição da mistura resíduo/combustível hipotética utilizada nas simulações. ¹

ELEMENTO	% EM MASSA
C	51,0
H	5,0
O	21,0
N	4,0
S	12,0
Na (AS)	5,0
H ₂ O (WA)	2,0

Foi considerado um incinerador de pequeno porte, capaz de processar uma tonelada de resíduos/combustíveis por semana (50 ton.ano⁻¹), resultando em uma taxa de alimentação de aproximadamente 143 kg.dia⁻¹ ou 5,95 kg.h⁻¹ (13,1 lb.h⁻¹). O PCI da mistura foi cal-

¹ A mistura hipotética consiste de uma mistura de corantes alimentícios artificiais, óleo combustível n.º 2 (87,5% de C e 12,5% de H) e água, nas seguintes proporções em massa: 25% de cada um dos corantes – azul brilhante, amarelo crepúsculo e vermelho ponceau (ver Tabela 4.16), 23% de óleo combustível e 2% de umidade.

culado pelo programa através do método de Dulong. Considerou-se que o incinerador perde 5% de calor para o ambiente, e que o suprimento de ar não é pré-aquecido. Para o cálculo das dimensões do forno, foram assumidas uma taxa de liberação de calor de $932 \text{ MJ.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$ ($25.000 \text{ Btu.h}^{-1}.\text{ft}^{-3}$), e uma razão L/D igual a 3,0 (valores típicos).

A Tabela 4.2 apresenta a composição da mistura resíduo/combustível hipotética determinada pelo software nas quatro simulações. O ar estequiométrico necessário para a combustão da mistura, calculado pelo programa, é de $7,15 \text{ kg}_{(\text{ar})}.\text{kg}^{-1}_{(\text{mistura})}$, ou $42,6 \text{ kg}_{(\text{ar})}.\text{h}^{-1}$.

TABELA 4.2. Composição da mistura resíduo/combustível, determinada pelo programa HWI.

ELEMENTO	TAXA DE ALIMENTAÇÃO		% EM MASSA	% EM QUANTIDADE DE MATÉRIA*
	lb.h ⁻¹	kg.h ⁻¹		
C	6,68	3,03	51,0	36,95
H	0,68	0,31	5,20	44,90
O	2,99	1,36	22,8	12,40
N	0,52	0,24	12,0	3,25
S	1,57	0,71	4,00	2,50
Cinzas **	0,66	0,30	5,00	–
TOTAL	13,1	5,95	100	100

* O total não inclui o conteúdo de cinzas.

** As cinzas consistem basicamente de material considerado inerte; têm impacto desprezível nos cálculos de incineração, e deixam o forno como material particulado no gás exausto.

1ª Simulação

Foi considerado um excesso de ar de 30%. Nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 são apresentados dados finais sobre o gás exausto e parâmetros preliminares de projeto do incinerador.

TABELA 4.3. Composição final do gás exausto para EA = 30%.

COMPONENTE	MASSA *		% EM MASSA	% EM QUANTIDADE DE MATÉRIA **
	lb	kg		
CO ₂	186,94	84,79	18,24	12,36
H ₂ O (g)	46,71	21,19	4,56	7,54
N ₂	717,15	325,3	69,98	74,47
O ₂	49,96	22,66	4,88	4,54
SO ₂	23,92	10,85	2,33	1,09
SO ₃	0,07	0,03	0,01	0
TOTAL	1024,8	464,8	100	100

* Base: 100 lb de mistura resíduo/combustível.

** A contribuição do material particulado não está incluída.

TABELA 4.4. Parâmetros do gás exausto para EA = 30%.

Fluxo de massa	134,2 lb.h ⁻¹	60,87 kg.h ⁻¹
	182,0 acfm	309,2 m ³ .h ⁻¹
Fluxo volumétrico	29,0 scfm (60°F)	49,27 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C)
	26,0 dscfm (60°F)	44,17 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C, base seca)
Fluxo molar *	4,5 lbmol.h ⁻¹	2041,6 gmol.h ⁻¹ = 34,0 gmol.min ⁻¹
Temperatura	2.861°F	1.572°C
Excesso de ar	30%	
Carga de particulados	0,42 gr.acf ⁻¹	0,96 g.m ⁻³
	2,51 gr.dscf ⁻¹ (EA = 50%)	5,75 g.m ⁻³ (EA = 50%, base seca)

* O fluxo molar não inclui o conteúdo de cinzas.

TABELA 4.5. Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para EA = 30%.

Taxa de geração de calor	1,133.10 ⁵ Btu.h ⁻¹	119,5 MJ.h ⁻¹
Volume do forno	5 ft ³	0,14 m ³
Diâmetro do forno	1,2 ft	0,366 m
Comprimento do forno	3,7 ft	1,13 m
L/D	3,08	
Velocidade superficial do gás	2,5 ft.s ⁻¹	0,76 m.s ⁻¹
Tempo médio de residência	1,49 s	

2ª Simulação

O excesso de ar considerado foi de 50%. Nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 são apresentados os resultados.

TABELA 4.6. Composição final do gás exausto para EA = 50%.

COMPONENTE	MASSA *		% EM MASSA	% EM QUANTIDADE DE MATÉRIA **
	lb	kg		
CO ₂	186,94	84,79	16,01	10,80
H ₂ O (g)	46,71	21,19	4,00	6,59
N ₂	826,86	375,1	70,81	75,04
O ₂	83,27	37,77	7,13	6,62
SO ₂	23,87	10,83	2,04	0,95
SO ₃	0,15	0,07	0,01	0
TOTAL	1167,8	529,7	100	100

* Base: 100 lb de mistura resíduo/combustível.

** A contribuição do material particulado não está incluída.

TABELA 4.7. Parâmetros do gás exausto para EA = 50%.

Fluxo de massa	154,0 lb.h ⁻¹	69,85 kg.h ⁻¹
	190,0 acfm	322,8 m ³ .h ⁻¹
Fluxo volumétrico	33,0 scfm (60°F)	56,07 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C)
	30,0 dscfm (60°F)	50,97 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C, base seca)
Fluxo molar	5,2 lbmol.h ⁻¹	2352,3 gmol.h ⁻¹ = 39,2 gmol.min ⁻¹
Temperatura	2.566°F	1.408°C
Excesso de ar	50%	
Carga de particulados	0,40 gr.acf ⁻¹	0,92 g.m ⁻³
	2,51 gr.dscf ⁻¹ (EA = 50%)	5,75 g.m ⁻³ (EA = 50%, base seca)

* O fluxo molar não inclui o conteúdo de cinzas.

TABELA 4.8. Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para EA = 50%.

Taxa de geração de calor	1,133.10 ⁵ Btu.h ⁻¹	119,5 MJ.h ⁻¹
Volume do forno	5 ft ³	0,14 m ³
Diâmetro do forno	1,2 ft	0,366 m
Comprimento do forno	3,7 ft	1,13 m
L/D	3,08	
Velocidade superficial do gás	2,6 ft.s ⁻¹	0,82 m.s ⁻¹
Tempo médio de residência	1,43 s	

3ª Simulação

O excesso de ar considerado foi de 100%. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11.

TABELA 4.9. Composição final do gás exausto para EA = 100%.

COMPONENTE	MASSA *		% EM MASSA	% EM QUANTIDADE DE MATÉRIA **
	lb	kg		
CO ₂	186,94	84,79	12,26	8,21
H ₂ O (g)	46,71	21,19	3,06	5,01
N ₂	1101,2	499,5	72,19	76,00
O ₂	166,48	75,66	10,91	10,06
SO ₂	23,50	10,66	1,54	0,71
SO ₃	0,61	0,28	0,04	0,01
TOTAL	1525,4	692,1	100	100

* Base: 100 lb de mistura resíduo/combustível.

** A contribuição do material particulado não está incluída.

TABELA 4.10. Parâmetros do gás exausto para EA = 100%.

Fluxo de massa	200,0 lb.h ⁻¹	90,72 kg.h ⁻¹
	207,0 acfm	351,7 m ³ .h ⁻¹
Fluxo volumétrico	43,0 scfm (60°F)	73,06 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C)
	41,0 dscfm (60°F)	69,66 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C, base seca)
Fluxo molar	6,8 lbmol.h ⁻¹	3075,6 gmol.h ⁻¹ = 51,3 gmol.min ⁻¹
Temperatura	2.045°F	1.118°C
Excesso de ar	100%	
Carga de particulados	0,37 gr.acf ⁻¹	0,85 g.m ⁻³
	2,51 gr.dscf ⁻¹ (EA = 50%)	5,75 g.m ⁻³ (EA = 50%, base seca)

* O fluxo molar não inclui o conteúdo de cinzas.

TABELA 4.11. Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para EA = 100%.

Taxa de geração de calor	1,133.10 ⁵ Btu.h ⁻¹	119,5 MJ.h ⁻¹
Volume do forno	5 ft ³	0,14 m ³
Diâmetro do forno	1,2 ft	0,366 m
Comprimento do forno	3,7 ft	1,13 m
L/D	3,08	
Velocidade superficial do gás	2,8 ft.s ⁻¹	0,85 m.s ⁻¹
Tempo médio de residência	1,32 s	

4ª Simulação

Considerou-se a temperatura de operação do incinerador igual a 850°C (1.562°F), que corresponde ao valor médio dentro de um incinerador rotativo. A partir desse valor e da composição da mistura resíduo/combustível (Tabela 4.2), o programa determinou a necessidade de um suprimento com 177,5% de excesso de ar. Os resultados desta simulação são apresentados nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14.

TABELA 4.12. Composição final do gás exausto para T = 850°C.

COMPONENTE	MASSA *		% EM MASSA	% EM QUANTIDADE DE MATÉRIA **
	lb	kg		
CO ₂	186,94	84,79	8,99	5,98
H ₂ O (g)	46,71	21,19	2,25	3,66
N ₂	1526,3	692,3	73,39	76,83
O ₂	294,97	133,8	14,18	13,00
SO ₂	20,99	9,52	1,01	0,46
SO ₃	3,74	1,70	0,18	0,07
TOTAL	2079,7	943,3	100	100

* Base: 100 lb de mistura resíduo/combustível.

** A contribuição do material particulado não está incluída.

TABELA 4.13. Parâmetros do gás exausto para $T = 850^{\circ}\text{C}$.

Fluxo de massa	273,0 lb.h ⁻¹	123,8 kg.h ⁻¹
	229,0 acfm	389,1 m ³ .h ⁻¹
Fluxo volumétrico	59,0 scfm (60°F)	100,2 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C)
	57,0 dscfm (60°F)	96,84 m ³ .h ⁻¹ (15,5°C, base seca)
Fluxo molar	9,3 lbmol.h ⁻¹	4218,5 gmol.h ⁻¹ = 70,3 gmol.min ⁻¹
Temperatura	1.562°F	850°C
Excesso de ar		177,5%
Carga de	0,33 gr.acf ⁻¹	0,76 g.m ⁻³
particulados	2,50 gr.dscf ⁻¹ (EA = 50%)	5,72 g.m ⁻³ (EA = 50%, base seca)

* O fluxo molar não inclui o conteúdo de cinzas.

TABELA 4.14. Parâmetros preliminares de projeto do incinerador para EA = 100%.

Taxa de geração de calor	1,133.10 ⁵ Btu.h ⁻¹	119,5 MJ.h ⁻¹
Volume do forno	5 ft ³	0,14 m ³
Diâmetro do forno	1,2 ft	0,366 m
Comprimento do forno	3,7 ft	1,13 m
L/D		3,08
Velocidade superficial do gás	3,1 ft.s ⁻¹	0,95 m.s ⁻¹
Tempo médio de residência		1,19 s

Para uma fácil comparação dos resultados, os principais parâmetros relativos ao gás exausto e ao incinerador determinados nas quatro simulações estão resumidos na Tabela 4.15.

TABELA 4.15. Principais parâmetros determinados nas quatro simulações com o software *HWI*.

PARÂMETROS	SIMULAÇÕES			
	1ª	2ª	3ª	4ª
Excesso de ar (%)	30	50	100	177,5
Temperatura do forno (°C)	1.572	1.408	1.118	850
Fluxo de massa do gás exausto (kg.h⁻¹)	60,87	69,85	90,72	123,8
Fluxo volumétrico do gás exausto (m³.h⁻¹)	309,2	322,8	351,7	389,1
Velocidade superficial do gás (m.s⁻¹)	0,76	0,82	0,85	0,95
Tempo médio de residência do gás exausto (s)	1,49	1,43	1,32	1,19

A temperatura do forno é inversamente proporcional ao excesso de ar, isso porque o calor gerado pela combustão da mistura resíduo/combustível é utilizado para aquecer os componentes do gás exausto: quanto maior o volume de gás, mais calor é absorvido por cada molécula que o compõe, e maior será o aumento de sua temperatura. A quantidade de excesso de ar afeta diretamente o fluxo do gás, pois é considerado que todo o oxigênio que não participa da combustão e todo o nitrogênio do ar saem do incinerador como componentes do gás exausto. A velocidade superficial do gás é diretamente proporcional ao fluxo; por outro lado, o tempo de residência médio diminui com o aumento da velocidade. A temperatura do forno e a quantidade e proporção dos gases gerados depende do tipo de resíduo processado.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA E PARÂMETROS CINÉTICOS

Considera-se que a destruição dos componentes de um resíduo durante a incineração é um processo determinado por aspectos cinéticos e não termodinâmicos [18, 23]. O conhecimento de parâmetros cinéticos de decomposição é útil para o processo de incineração por permitir a escolha de condições operacionais adequadas para o tratamento dos diversos tipos de resíduos, e por permitir a estimativa de uma escala relativa de incinerabilidade. São encontrados em literatura parâmetros cinéticos de decomposição de diversas substâncias orgânicas, mas poucos dados dizem respeito a compostos sólidos. Com o intuito de determinar tais parâmetros cinéticos para substâncias sólidas fixas, foram selecionados corantes alimentícios artificiais pelas seguintes razões: são substâncias de uso comum e de fácil obtenção, não são tóxicas, são facilmente analisados por espectroscopia de ultravioleta-visível, são sais orgânicos de sódio e deixam resíduos inorgânicos. Neste trabalho foram investigados três dos oito corantes alimentícios artificiais de uso permitido no Brasil. Outra substância selecionada para estudo foi a dipirona sódica monoidratada, utilizada como princípio ativo de analgésicos; também é um sal orgânico de sódio, não é tóxica e tem dados de decomposição térmica publicados.² As substâncias selecionadas são apresentadas na Tabela 4.16 e na Figura 4.1.

² Também foram feitas análises exploratórias com outros princípios ativos de medicamentos: diclofenaco sódico, diclofenaco potássico e cianocobalamina (vitamina B-12), e com o adoçante artificial ciclamato de sódio.

TABELA 4.16. Substâncias selecionadas para estudo de decomposição térmica.

Nome Comum	IUPAC	Fórmula	Uso	Pureza
Dipirona Sódica Monoidratada	Sal sódico monoidratado do ácido [(2,3-dihidro-1,5-dimetil-3-oxo-2-fenil-1H-pirazol-4-il) metilamino] sulfônico	$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S \cdot H_2O$	Analgésico e antipirético	99%
Azul Brilhante	Sal dissódico do 4-[4-(N-etil-p-sulfobenzilamino)-fenil]-(2-sulfonofenil)-metileno	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	Corante alimentício artificial	82%*
Amarelo Crepúsculo	Sal dissódico do ácido 1-(4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfônico	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	Corante alimentício artificial	83%*
Vermelho Ponceau	Sal trissódico do ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-dissulfônico	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Corante alimentício artificial	83%*

* Teor estimado por metodologia descrita no Anexo C.

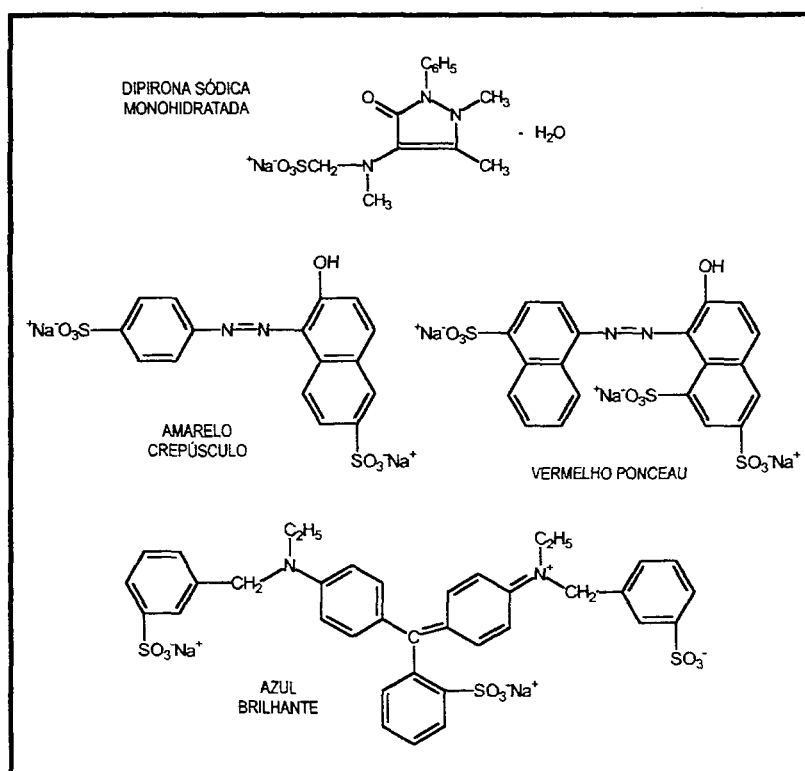


FIGURA 4.1. Fórmulas estruturais dos compostos selecionados para estudo de decomposição térmica.

A dipirona sódica foi obtida junto à Merck S. A. Indústrias Químicas. Os corantes foram doados pela Duas Rodas Industrial. A pureza da dipirona foi informada pelo fabricante.

As três amostras de corantes foram fornecidas como sendo substâncias puras, mas após a realização das análises térmicas tomou-se conhecimento de que eram na verdade misturas do respectivo corante e um veículo (glicose ou amido solúvel). Os corantes foram então submetidos a ensaios de pureza, descritos no Anexo C.

Antes da realização das análises térmicas dos corantes alimentícios e da dipirona sódica, efetuou-se uma validação das condições experimentais escolhidas e dos métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos através de análises preliminares de amostras do padrão oxalato de cálcio monoidratado.

As curvas de análise térmica foram obtidas no sistema de análise termogravimétrica Netzsch TG 209, com taxas de aquecimento de 5,0, 7,5, 10,0, 12,5, 15,0 e 20,0 °C.min⁻¹. Foi utilizado fluxo de oxigênio comercial White-Martins (15 mL.min⁻¹), pois desejou-se promover a combustão dos compostos. Foram utilizados cadinhos de alumina com capacidade de 0,065 mL, e a massa das amostras variou de 4 a 10 mg. O intervalo de temperatura abrangido nas análises foi de 20 a 990 °C, com exceção das análises do oxalato de cálcio, que foi de 20 a 600 °C.

Os resultados das análises térmica e cinética para cada composto em estudo são apresentados nas próximas sessões. Todas as curvas de análise térmica obtidas neste trabalho para as amostras citadas podem ser vistas no Anexo D.

4.2.1 Oxalato de Cálcio Monoidratado

Este composto foi selecionado por ser um padrão comum em análise termogravimétrica, com etapas de decomposição bem definidas [29, 42], apresentadas abaixo (juntamente com as respectivas porcentagens teóricas de perda de massa, calculadas a partir da massa inicial do CaC₂O₄ . H₂O):

I.	CaC ₂ O ₄ . H ₂ O → CaC ₂ O ₄ + H ₂ O ↑	12,33%	100 – 250 °C
II.	CaC ₂ O ₄ → CaCO ₃ + CO ↑	19,17%	380 – 550 °C
III.	CaCO ₃ → CaO + CO ₂ ↑	30,12%	600 – 820 °C

O intervalo de temperatura abrangido nas análises do oxalato de cálcio monoidratado foi de 20 a 600 °C, suficiente para cobrir as etapas I e II da decomposição.

O CaC₂O₄ . H₂O utilizado (Carlo Erba) apresenta pureza mínima de 99%.

São apresentadas na Figura 4.2 as curvas de análise térmica do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para as seis taxas de aquecimento utilizadas; é possível identificar claramente as duas primeiras etapas da decomposição.

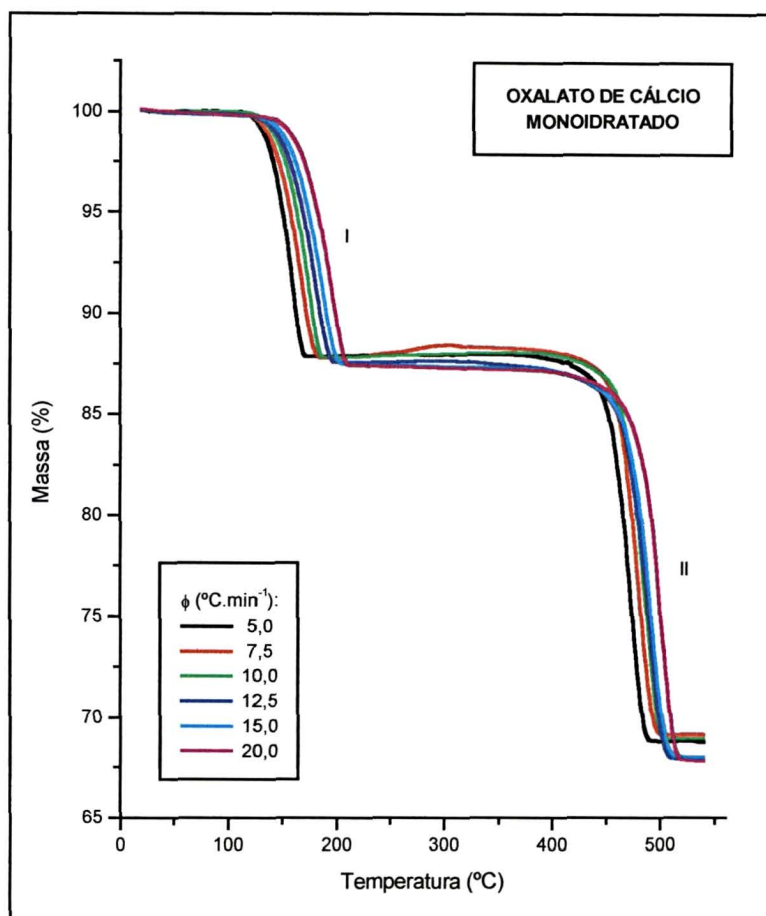


FIGURA 4.2. Curvas de TG para o oxalato de cálcio monoidratado em diferentes taxas de aquecimento.

Na Figura 4.3 pode-se ver as curvas de TG e DTG obtidas a uma taxa de aquecimento de $10,0 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$; as curvas para as demais taxas acompanham o mesmo perfil.

Na Tabela 4.17 são apresentados os valores das temperaturas dos picos do DTG das análises nas seis taxas de aquecimento, juntamente com os valores experimentais de perda de massa relativos às etapas I e II da decomposição, determinadas a partir da massa inicial do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

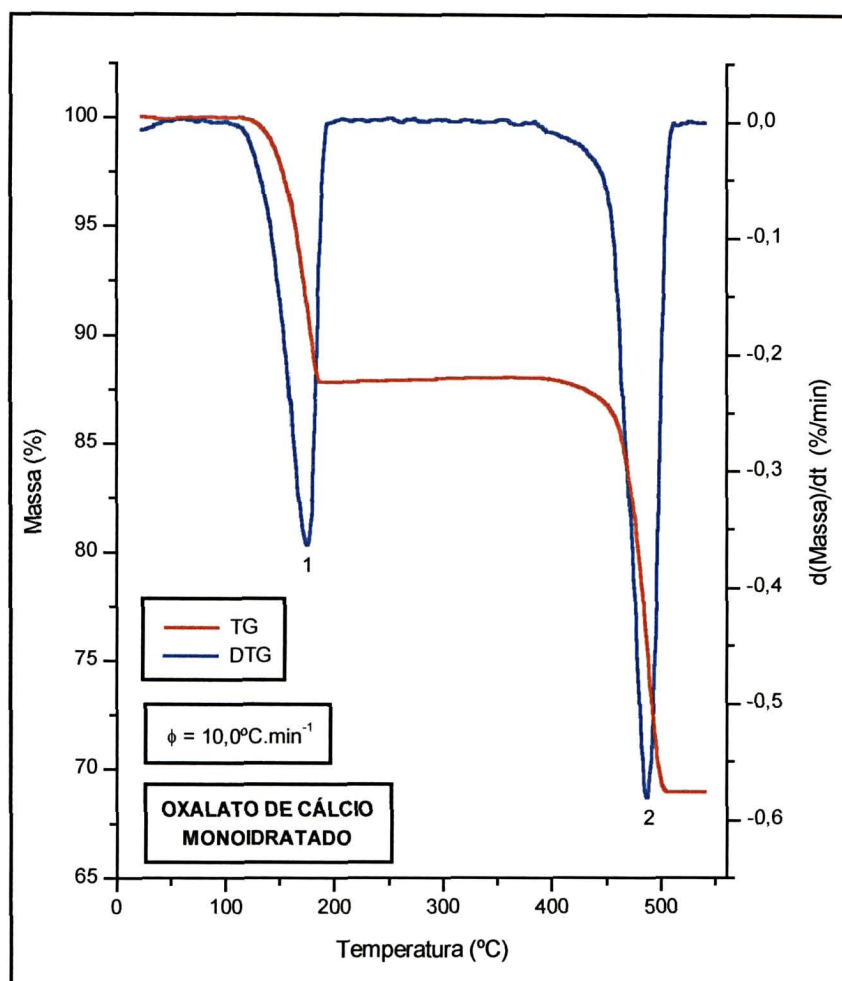


FIGURA 4.3. Curvas de TG e DTG para o oxalato de cálcio monoidratado a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 4.17. Temperaturas dos picos de DTG e perdas de massa relativas à decomposição do oxalato de cálcio monoidratado.

ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Etapa I		Etapa II	
	Pico 1 - DTG T ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)	Pico 2 - DTG T ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
5,0	160,3	12,14	474,5	19,13
7,5	170,2	12,16	481,8	19,10
10,0	176,0	12,17	486,7	19,10
12,5	182,3	12,29	490,2	19,45
15,0	188,3	12,32	491,5	19,27
20,0	196,2	12,39	500,8	19,36

A partir das curvas de TG foram calculados os parâmetros cinéticos para as duas etapas de decomposição pelo método **ASTM E 1641-94**. Já na determinação dos mesmos parâmetros cinéticos pelos métodos **ASTM E 698-79** e de **Kissinger** foram utilizados os valores das temperaturas dos picos de DTG. Os resultados são apresentados na Tabela 4.18.³

TABELA 4.18. Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para as etapas I e II da decomposição do oxalato de cálcio monohidratado.

Método	Etapa I		Etapa II	
	E (kJ.mol ⁻¹)	ln A *	E (kJ.mol ⁻¹)	ln A *
ASTM E 1641-94	57,46	14,37	232,1	36,21
ASTM E 698-79	57,72	14,37	251,7	39,22
Kissinger	57,79	14,37	251,5	39,19

* A em min⁻¹

Artigos das décadas de 50 e 60 relatam valores de energia de ativação para a desidratação do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 92,1 [43] e 89,6 kJ.mol⁻¹ [44]; e, para a etapa II da decomposição, de 310 [43], 260 [44] e 327 kJ.mol⁻¹ [45]. Esses valores foram calculados por diferentes métodos a partir de análises realizadas em atmosfera de ar e com diferentes velocidades de aquecimento. Gurrieri *et. al.* apresentou, na década de 70, valores de E de 88,3 e 308 kJ.mol⁻¹, para as etapas I e II, respectivamente, calculados pelo método de Kissinger, a partir de análises em fluxo de ar [46].

Trabalhos mais recentes mostram uma grande variabilidade nos parâmetros cinéticos estimados para a decomposição do oxalato de cálcio monohidratado. Dragoe *et. al.* [47] relata um valor de E de $138,700 \pm 8,700$ kJ.mol⁻¹ para a etapa de desidratação; Budrugaec e Segal [48] estimaram valores de E para o mesmo processo, em diferentes graus de conversão, e encontraram uma variação de 125,0 a 93,6 kJ.mol⁻¹; em outro artigo [49] os mesmos autores relatam valores entre 155,1 e 88,8 kJ.mol⁻¹. Para a decomposição de CaC_2O_4 a CaCO_3 , Anderson *et. al.* [50] encontraram um valor de energia de ativação de 263 kJ.mol⁻¹. Zhao [51] *et. al.* testaram dezenove formas de funções cinéticas⁴ para a etapa de desidratação e encontraram um valor médio de 104 kJ.mol⁻¹.

³ Os gráficos obtidos nos cálculos dos parâmetros cinéticos através dos três métodos, para todas as substâncias analisadas, podem ser vistos no Anexo E.

⁴ Algumas dessas funções podem ser vistas na Tabela 3.3, sessão 3.5.1.

Um trabalho semelhante havia sido realizado por Ninan e Nair [52], que testaram nove funções diferentes para as etapas I e II da decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, utilizando análises termogravimétricas realizadas em sete taxas de aquecimento. Os valores encontrados variaram de 22,07 a 475,7 kJ.mol^{-1} para a desidratação, e de 80,20 a 573,0 kJ.mol^{-1} para a decomposição de CaC_2O_4 a CaCO_3 .

Pela análise de todos esses resultados fica evidente a influência das condições experimentais na determinação dos parâmetros cinéticos, já que estes variam com a velocidade de aquecimento, com a massa da amostra e com a atmosfera utilizada. Pode-se explicar a diferença entre os valores dos parâmetros cinéticos encontrados em literatura e os valores calculados nesse trabalho por uma série de fatores. Um deles diz respeito aos mecanismos e aproximações matemáticas assumidos. Outro aspecto é com relação às condições de análise: tipo e composição da atmosfera e taxas de aquecimento. Ainda, acredita-se em alguma influência da precisão do equipamento utilizado, principalmente considerando-se que os sistemas termogravimétricos utilizados nas décadas de 60 e 70 eram 'rudimentares' quando comparados aos disponíveis atualmente. Outro fator que deve influenciar na cinética da decomposição de sólidos é a morfologia e a granulometria das amostras.

Um aspecto importante está relacionado ao controle da taxa de aquecimento. Alguns equipamentos controlam somente a temperatura do forno, e assim não são sensíveis ao calor liberado ou absorvido nas reações sofridas pela amostra. Outros equipamentos, como o utilizado neste trabalho, possuem um termopar que controla diretamente a temperatura do porta-amostra, sendo portanto sensíveis às variações de temperatura causadas pelas reações. A percepção da variação da temperatura da amostra leva a um controle mais efetivo da taxa de aquecimento. Por outro lado, o projeto e os materiais utilizados na construção do forno influenciam no fluxo de calor para a amostra; quanto mais eficiente esse fluxo de calor, maior será o controle da taxa de aquecimento, refletindo-se na curva de perda de massa da amostra.

Estas diferenças entre os equipamentos – projeto, materiais utilizados, métodos de controle de temperatura – levam a diferentes perfis de degradação para uma mesma substância, o que se evidencia nas variações dos valores dos parâmetros cinéticos determinados experimentalmente, encontrados na literatura citada.

4.2.2 Dipirona Sódica Monoidratada

A dipirona é amplamente utilizada na formulação de analgésicos e antipiréticos. Ribeiro *et. al.* [53] realizou a análise térmica deste composto a uma taxa de aquecimento de $10,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, e descreveu sua decomposição ocorrendo em três etapas de perda de massa:

- I. desidratação, até 140°C ;
- II. perda da fração orgânica, entre 220 e 580°C , com formação de $0,5$ mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, ocorrendo através de dois processos distintos;
- III. liberação de $0,5$ mol de SO_2 , entre 580 e 740°C , com formação de Na_2SO_4 .

No presente trabalho, foram obtidas curvas de análise térmica semelhantes às reportadas por Ribeiro *et. al.* [53]. No entanto, verificou-se que a faixa de temperatura em que ocorrem as etapas desloca-se para valores mais altos ou mais baixos do que os encontrados por Ribeiro *et. al.*, dependendo da velocidade de aquecimento durante a análise.

São apresentadas na Figura 4.4 as curvas de análise térmica da dipirona sódica monoidratada para as seis taxas de aquecimento utilizadas; é possível identificar as três etapas da decomposição.

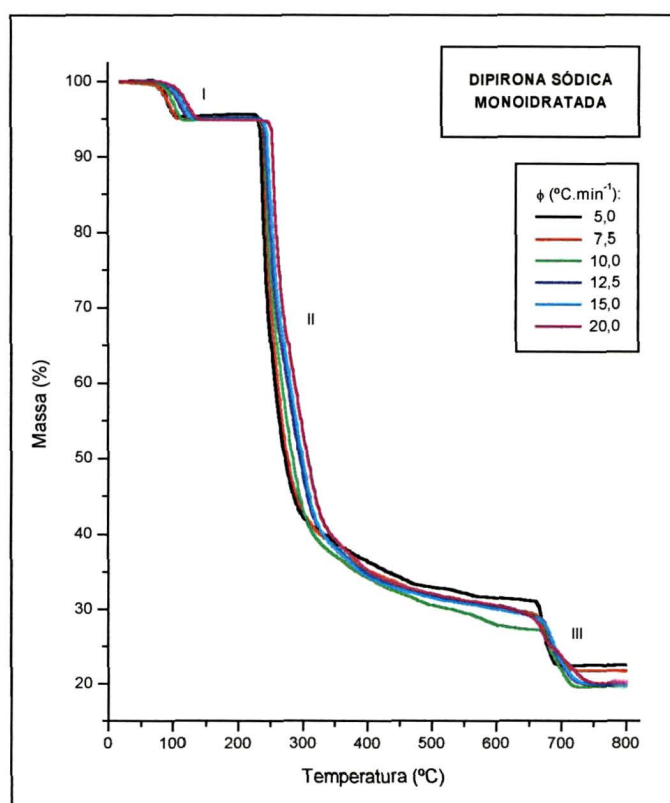


FIGURA 4.4. Curvas de TG para a dipirona sódica monoidratada em diferentes taxas de aquecimento.

Na Figura 4.5 pode-se ver as curvas de TG e DTG para uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; as curvas para as demais taxas acompanham o mesmo perfil.

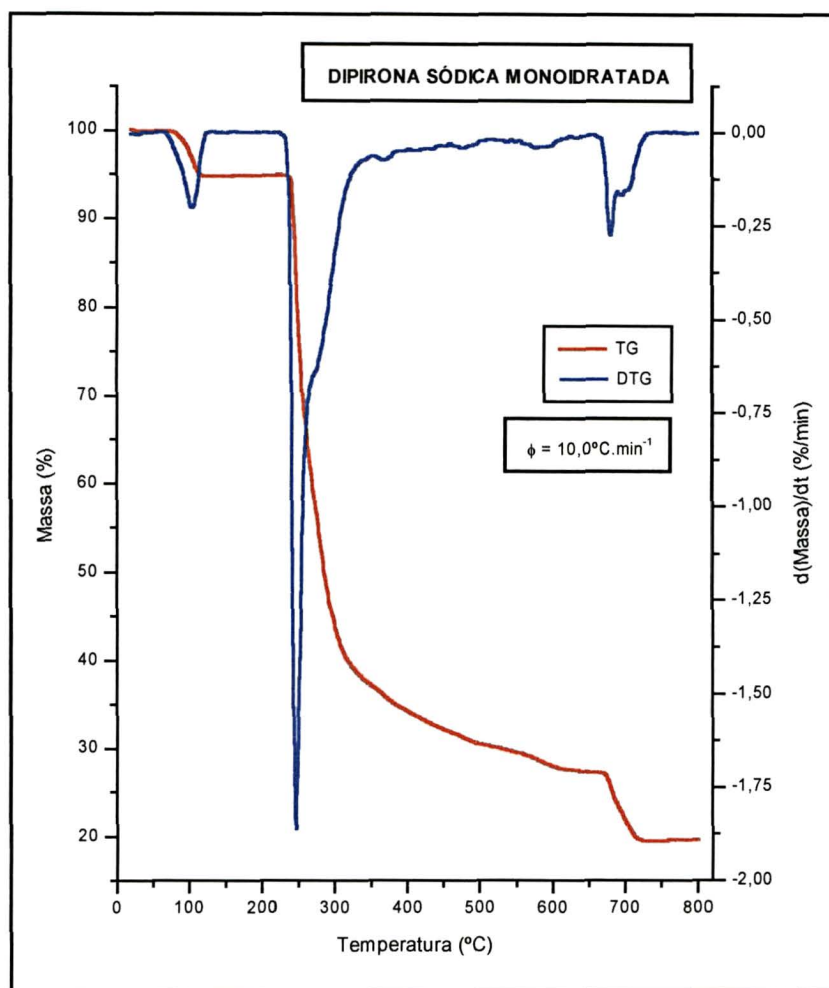


FIGURA 4.5. Curvas de TG e DTG para a dipirona sódica monoidratada a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Tabela 4.19 são apresentados os valores teóricos e experimentais de perda de massa relativos às etapas da decomposição descritas acima, juntamente com o intervalo de temperatura em que ocorreram os processos.

TABELA 4.19. Perdas de massa relativas à decomposição da dipirona sódica monoidratada.

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA DIPIRONA SÓDICA MONOIDRATADA			Etapas da decomposição		
			I	II	III
			50-160°C	210-640°C	640-770°C
			Desidratação	Perda da fração orgânica	Perda de SO ₂
Valores teóricos (%)			5,13	65,54	9,12
Valores experimentais (%)	ϕ (°C.min ⁻¹)	5,0	4,83	64,40	8,84
		7,5	4,63	65,47	7,94
		10,0	5,12	66,26	9,16
		12,5	4,99	65,88	9,65
		15,0	5,07	65,61	9,50
		20,0	5,06	65,21	9,70

A etapa II é a que representa a destruição da molécula, para os propósitos deste trabalho, e portanto foi escolhida para a análise cinética. Entretanto, como o pico de DTG relativo à segunda etapa apresenta um “ombro”, pode-se perceber que a perda de massa ocorre através de dois processos. Este “ombro” representa um processo de perda de massa mais lento, que tem início paralelamente ao primeiro processo, mas só termina em temperatura mais elevada.

Na tentativa de separar e identificar esses dois processos, foi feita a deconvolução das curvas de DTG entre 200 e 400° C através de ajuste de curvas gaussianas⁴, utilizando-se o software *Microcal Origin 5.0*.⁵ A Figura 4.6 apresenta o resultado da deconvolução para a curva obtida a 10,0°C.min⁻¹. Fazendo-se a integração matemática dos picos gerados pela deconvolução, foi obtida uma curva de perda de massa ideal correspondente a cada processo da etapa II e à etapa como um todo. Este último resultado, comparado à curva real de TG, é apresentado na Figura 4.7.

Na Tabela 4.20 pode-se ver os valores das temperaturas dos picos 1 e 2 obtidos por deconvolução das curvas de TG nas seis taxas de aquecimento.

⁴ As funções de Gauss e Lorentz podem ser vistas no Anexo F.

⁵ Procedimentos semelhantes de deconvolução das curvas de DTG foram realizados nas análises do azul brilhante e do amarelo crepúsculo, descritas nas próximas sessões.

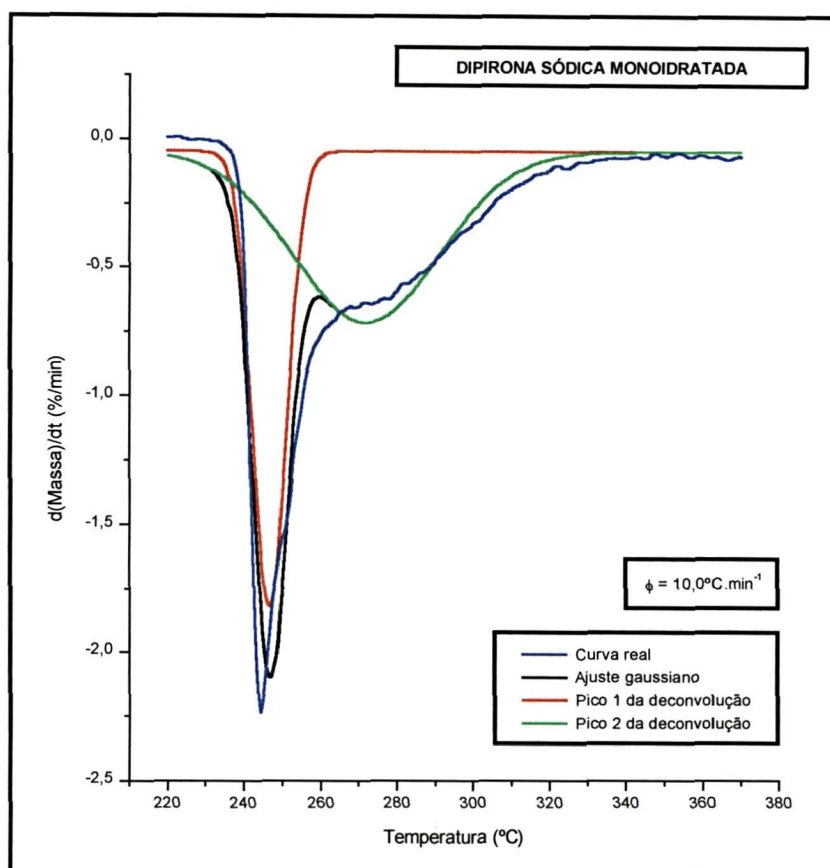


FIGURA 4.6. Resultado da deconvolução da curva de DTG para a dipirona sódica monoidratada a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 4.20. Temperaturas dos picos obtidos pela deconvolução das curvas de DTG; etapa II da decomposição da dipirona sódica monoidratada.

$\phi\text{ (}^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	Etapa II	
	Pico 1	Pico 2
5,0	240,0	259,0
7,5	244,5	262,9
10,0	246,9	272,0
12,5	249,8	283,8
15,0	253,5	288,2
20,0	258,7	292,6

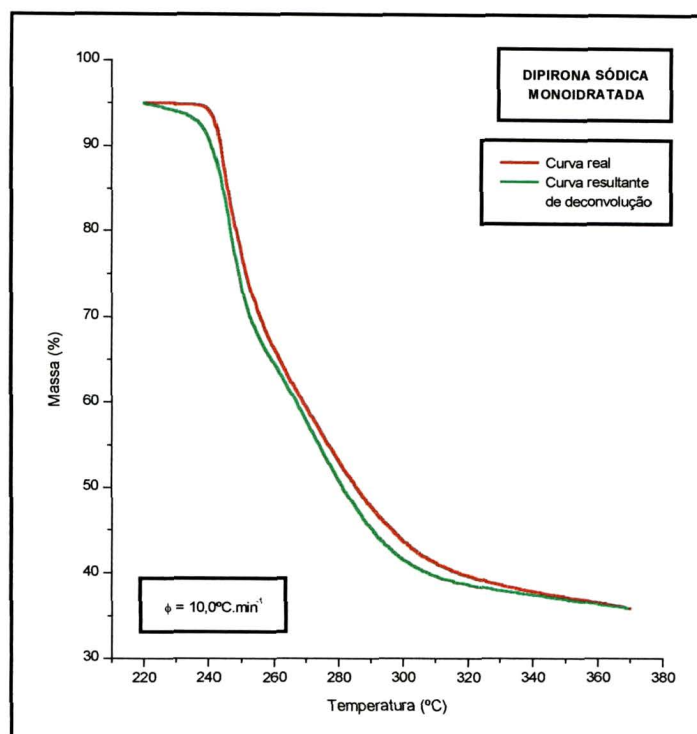


FIGURA 4.7. Comparação entre a curva real de TG e a curva ideal gerada a partir da deconvolução da curva de DTG; etapa II da decomposição da dipirona sódica monoidratada; taxa de aquecimento de $10,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

A deconvolução da curva de DTG permite considerar cada processo de perda de massa de forma independente, aproximação que facilita a determinação dos parâmetros cinéticos. A integração do pico 1 da deconvolução resultou em um processo de perda média de 22% da massa inicial da dipirona sódica monoidratada, que pode ser interpretada como a combustão do grupamento $-\text{C}_6\text{H}_5$ ligado ao N do anel.

A partir das curvas de perda de massa ideal relativas ao pico 1 da deconvolução, foram calculados os parâmetros cinéticos para o primeiro processo da etapa II da decomposição pelo método ASTM E 1641-94. Já na determinação dos mesmos parâmetros cinéticos pelos métodos ASTM E 698-79 e de Kissinger foram utilizados os valores das temperaturas do pico 1 (Tabela 4.20). Os resultados, apresentados na Tabela 4.21, serão utilizados para cálculos de incinerabilidade.

TABELA 4.21. Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 1 da etapa II da decomposição da dipirona sódica monoidratada.

Método	Etapa II, Processo 1	
	E (kJ.mol ⁻¹)	ln A (A em min ⁻¹)
ASTM E 1641-94	159,4	36,31
ASTM 698-79	159,3	36,51
Kissinger	159,3	36,43

Pode-se perceber a coerência entre os resultados obtidos com os três métodos. O método ASTM E 1641-94 utiliza outra base de dados – as temperaturas a um grau de conversão constante, que difere da base utilizada pelos outros dois métodos – as temperaturas para uma taxa máxima de conversão.

4.2.3 Azul Brilhante

As curvas de análise termogravimétrica da amostra de azul brilhante, obtidas nas seis diferentes taxas de aquecimento, são apresentadas na Figura 4.8. Pode-se perceber que na análise a 20 °C.min⁻¹ os processos de decomposição foram deslocados para temperaturas mais altas; a curva de DTG permite deduzir que a concorrência entre os processos se acentua a uma velocidade mais alta, sendo extremamente difícil identificar ou separar as diferentes etapas (Figura 4.9). Na Figura 4.10 pode-se ver as curvas de TG e DTG para uma taxa de aquecimento de 10,0 °C.min⁻¹; as curvas para as demais taxas acompanham o mesmo perfil.

A decomposição do azul brilhante foi dividida em três etapas: I – desidratação, até 180°C; II perda de massa de 0,9 a 2,4%, entre 250 e 330 °C; III – perda da fração orgânica da molécula, entre 300 e 700 °C. Após a terceira etapa (entre 600 e 700 °C, dependendo da taxa de aquecimento), aparece um patamar que persiste até o final da análise (990 °C), indicando a formação de um composto estável, provavelmente um oxossal com enxofre e sódio, ou mistura de mais de um sal.

Como a quantidade restante dessa substância ao final da análise térmica foi insuficiente para qualquer teste de identificação, outro procedimento foi adotado na tentativa de reconhecer o produto formado. Cerca de 5 gramas da amostra de azul brilhante foram deixadas em estufa acima de 700 °C por 30 minutos; a substância resultante foi analisada por

espectroscopia de infravermelho em pastilha de KBr ⁶. O espectro obtido apresenta picos característicos de Na_2SO_4 (em torno de 645 e 1100 cm^{-1}), e também picos característicos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (em 1250, 1000, e entre 500 e 600 cm^{-1}); acredita-se então ser mais provável a formação de uma mistura de sais. Os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho para os corantes e para a dipirona sódica monoidratada e seus respectivos produtos de decomposição podem ser vistos no Anexo G.

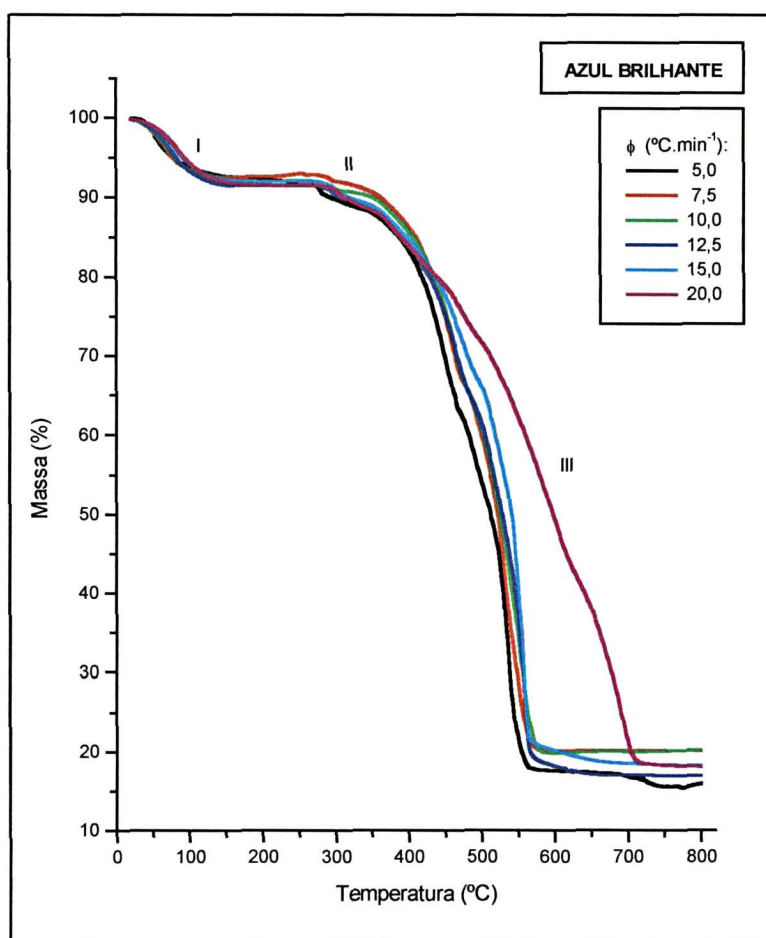


FIGURA 4.8. Curvas de TG para o azul brilhante em diferentes taxas de aquecimento.

⁶ O mesmo procedimento foi realizado com as demais amostras de corantes alimentícios, na tentativa de identificar também seus produtos de decomposição. Os espectros de infravermelho podem ser vistos no Anexo G.

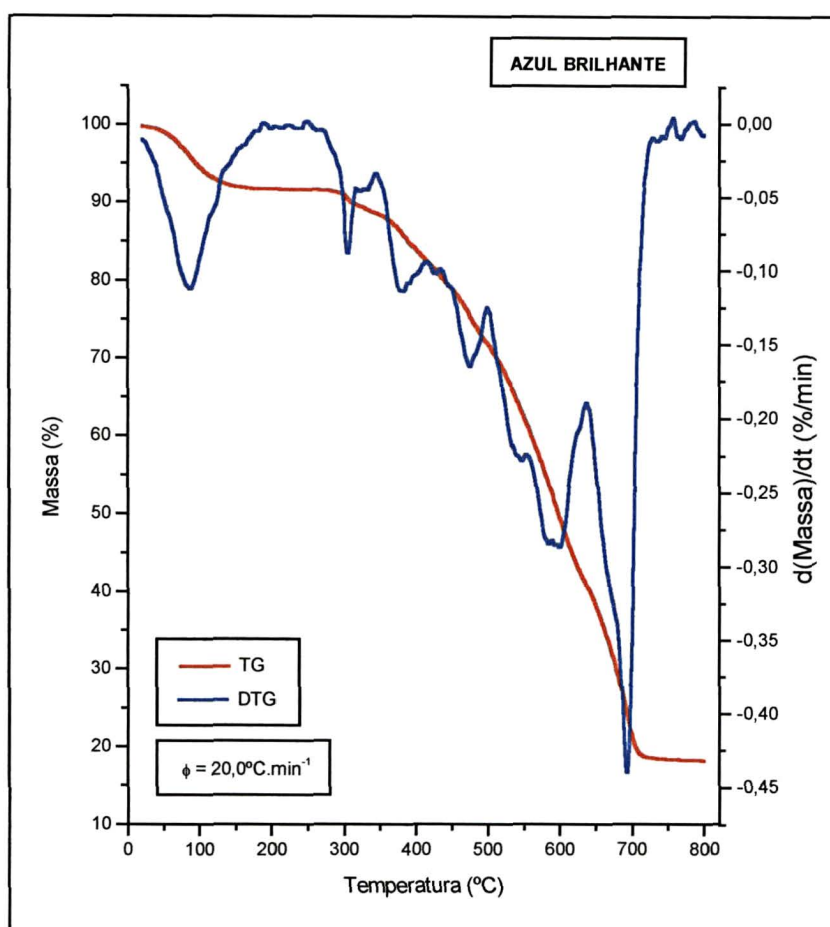


FIGURA 4.9. Curvas de TG e DTG para o azul brilhante a uma taxa de aquecimento de $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Tabela 4.22 são apresentados os valores experimentais de perda de massa relativos às etapas descritas anteriormente.

TABELA 4.22. Perdas de massa relativas à decomposição do azul brilhante.

$\phi\text{ (}^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	Perda de massa (%)		
	Etapas da decomposição		
	I	II	III
5,0	7,27	2,13	72,24
7,5	7,36	0,89	71,94
10,0	7,89	1,32	71,00
12,5	8,51	1,76	72,28
15,0	7,80	2,41	71,03
20,0	8,24	1,70	71,51

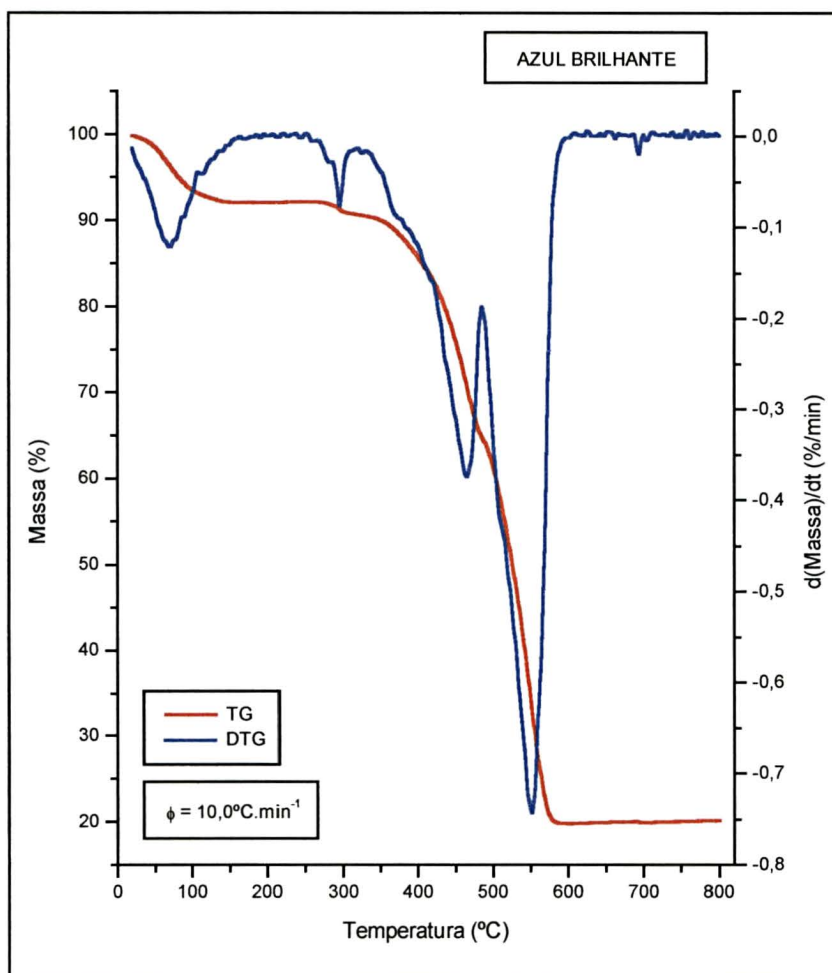


FIGURA 4.10. Curvas de TG e DTG para o azul brilhante a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A perda de massa na etapa I representa perda de umidade presente na amostra. A variação nos valores de perda de massa de todas as etapas, para as diferentes taxas de aquecimento, é explicada pela variação, a cada análise, do conteúdo de água na massa total.⁷ Acredita-se que a perda de massa do veículo presente na amostra (18% em base seca) acontece juntamente com a perda da fração orgânica da molécula de corante, na etapa III.

A perda da fração orgânica da molécula é considerada como a destruição do corante, da mesma forma que para a dipirona. Foi feita a deconvolução das curvas de DTG entre 300 e 600 °C através do ajuste de curvas gaussianas, com o intuito de separar os processos inclusos na etapa III da decomposição. A curva de análise térmica obtida a $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi

⁷ O mesmo se dá com as demais amostras de corantes alimentícios.

desprezada por fugir do padrão apresentado pelas outras cinco curvas, como explicado anteriormente. O resultado obtido para a curva a $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ é apresentado na Figura 4.11, e uma comparação entre a curva real de TG e a resultante da integração matemática do ajuste gaussiano pode ser vista na Figura 4.12.

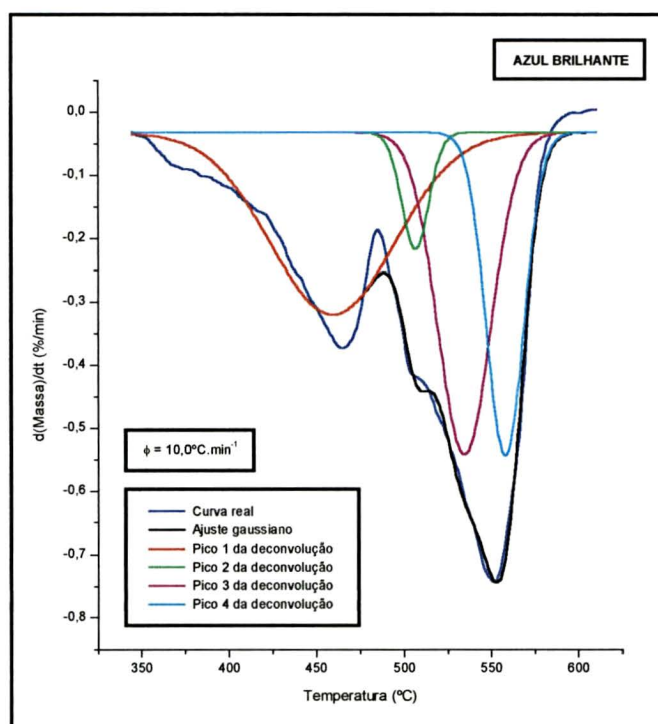


FIGURA 4.11. Resultado da deconvolução da curva de DTG para o azul brilhante a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Considerando o pico 1 como um processo independente, obteve-se, por integração, uma perda de massa média de 38%. Tal valor não pode corresponder somente à decomposição do veículo presente na amostra; essa perda de massa pode ser considerada como um processo sofrido apenas pelo corante, ou como a perda da massa de veículo mais uma fração do corante. Em ambos os casos ocorre decomposição do corante, e portanto considerou-se que sua destruição se dá por esse processo, para efeito de cálculos cinéticos.

As temperaturas do pico 1 (etapa III) da deconvolução para cada taxa de aquecimento são apresentadas na Tabela 4.23, e os resultados dos parâmetros cinéticos, estimados a partir dessas temperaturas e das curvas ideais de perda de massa, são mostrados na Tabela 4.24.

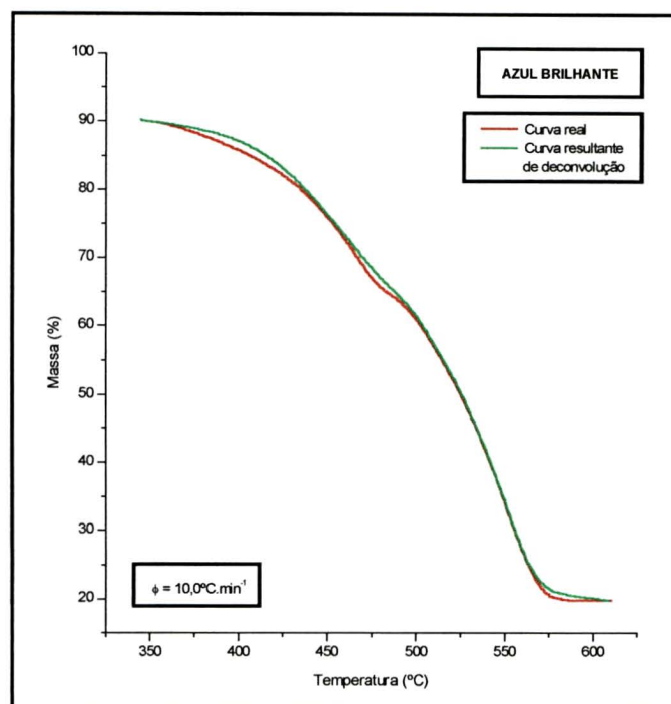


FIGURA 4.12. Comparação entre a curva real de TG e a curva ideal gerada a partir da deconvolução da curva de DTG; etapa III da decomposição do azul brilhante; taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA 4.23. Temperaturas do pico 1 obtido pela deconvolução das curvas de DTG; etapa III da decomposição do azul brilhante.

ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
	Pico 1, etapa III
5,0	445,5
7,5	453,4
10,0	459,3
12,5	462,4
15,0	471,2

TABELA 4.24. Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 1 da etapa III da decomposição do azul brilhante.

Método	Etapa III, Processo 1	
	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ln A (A em min^{-1})
ASTM E 1641-94	197,1	34,93
ASTM 698-79	184,8	29,54
Kissinger	184,8	29,44

Novamente verifica-se coerência entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos.

4.2.4 Amarelo Crepúsculo

Na Figura 4.13 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica da amostra de amarelo crepúsculo obtidas nas seis diferentes taxas de aquecimento. Na Figura 4.14 pode-se ver as curvas de TG e DTG para uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; as curvas para as demais taxas acompanham o mesmo perfil.

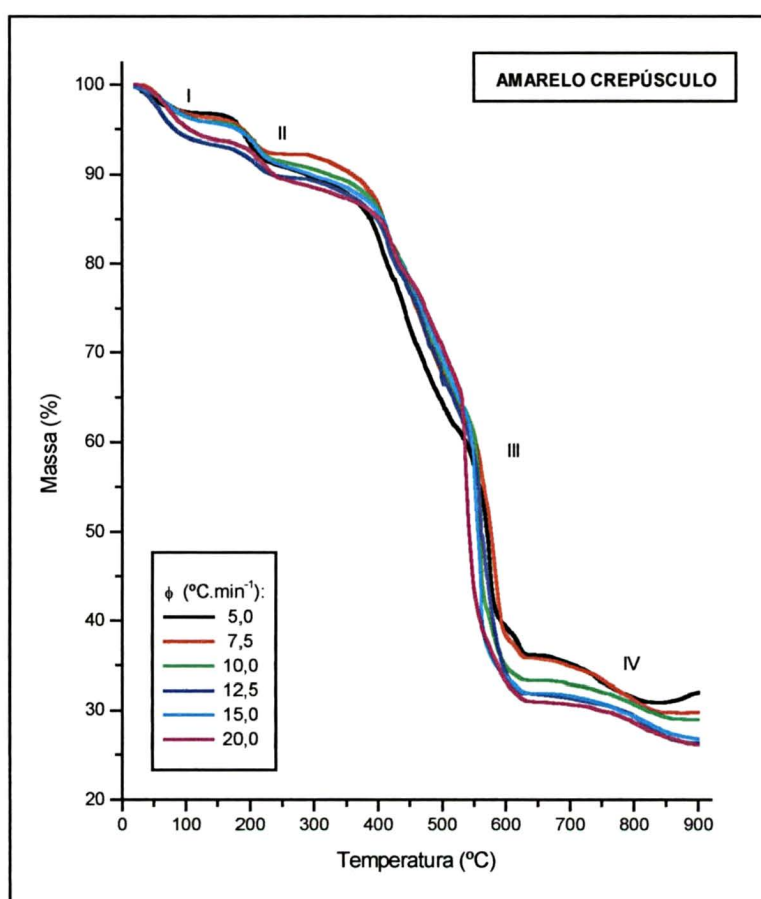


FIGURA 4.13. Curvas de TG para o amarelo crepúsculo em diferentes taxas de aquecimento.

A decomposição do amarelo crepúsculo foi dividida em quatro etapas: I – desidratação, até 160°C; II – perda média de massa de 4,6%, entre 120 e 280 °C; III – perda da fração orgânica da molécula, até 650 °C; IV – provável perda de SO₂, entre 640 e 900 °C. Após a quarta etapa aparece um patamar que persiste até o final da análise (990 °C).

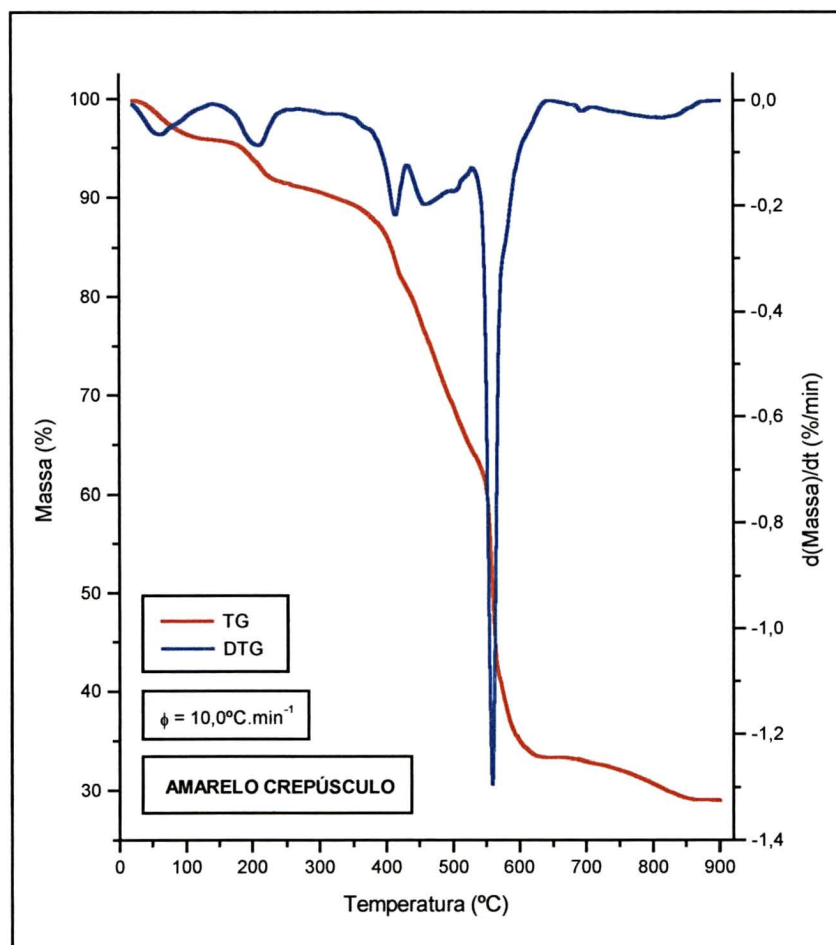


FIGURA 4.14. Curvas de TG e DTG para o amarelo crepúsculo a uma taxa de aquecimento de 10,0 °C.min⁻¹.

Na Tabela 4.25 são apresentados os valores experimentais de perda de massa relativos às etapas de decomposição do amarelo crepúsculo descritas anteriormente.

TABELA 4.25. Perdas de massa relativas à decomposição do amarelo crepúsculo.

ϕ (°C.min ⁻¹)	Perda de massa (%)			
	Etapas da decomposição			
	I	II	III	IV
5,0	3,14	5,44	55,15	5,35
7,5	3,58	4,07	56,50	6,05
10,0	4,10	4,43	58,11	4,23
12,5	6,63	3,68	57,87	5,34
15,0	4,25	4,94	58,87	5,10
20,0	6,16	4,87	57,98	4,87

Assim como foi feito com o azul brilhante, tentou-se identificar a substância resultante da decomposição do amarelo crepúsculo por espectroscopia de infravermelho em pastilha de KBr. O espectro obtido foi praticamente idêntico ao obtido para o azul brilhante, e conclui-se ser mais provável a formação de uma mistura de oxossais de enxofre e sódio.

Nas análises do amarelo crepúsculo, a perda de massa na etapa I também representa umidade presente na amostra, o que explica a variação nos valores de perda de massa de todas as etapas, para as diferentes taxas de aquecimento. Acredita-se que a perda de massa do veículo presente na amostra (17% em base seca) acontece juntamente com a perda da fração orgânica da molécula de corante, na etapa III.

Foi feita a deconvolução das curvas de DTG entre 250 e 650 °C para separar os diferentes processos da etapa III da decomposição. Ao contrário da deconvolução das curvas da dipirona e do azul brilhante, para o amarelo crepúsculo um ajuste de curvas lorentzianas apresentou um menor erro do que um ajuste de curvas gaussianas, e por isso foi preferido. O resultado obtido para a curva a 10,0 °C.min⁻¹ é apresentado na Figura 4.15, e uma comparação entre a curva real de TG e a resultante da integração matemática do ajuste lorentziano pode ser vista na Figura 4.16.

Considerando os processos independentemente, obteve-se, por integração, a perda de massa correspondente aos processos representados pelos picos 1 e 2. Para o pico 1, a perda de massa variou de 3,45 a 9,25 %, nas diversas taxas de aquecimento; para o pico 2, a variação foi de 3,75 a 15,5 %. É possível que essa variação nas perdas de massa seja causada por inadequação do modelo matemático utilizado na deconvolução, mas também pode ser reflexo da curva de análise térmica original. De qualquer forma, os valores são inferiores ao teor de veículo presente na amostra, e a soma das perdas de massa correspondentes aos dois processos é muito pouco maior do que a massa do veículo. Foram determinados os parâmetros cinéticos relativos a ambos os picos, mas esses resultados não podem ser atribuídos ao amarelo crepúsculo devido à dificuldade de interpretação dos processos. Uma amostra pura, sem veículo, deve ser testada no futuro.

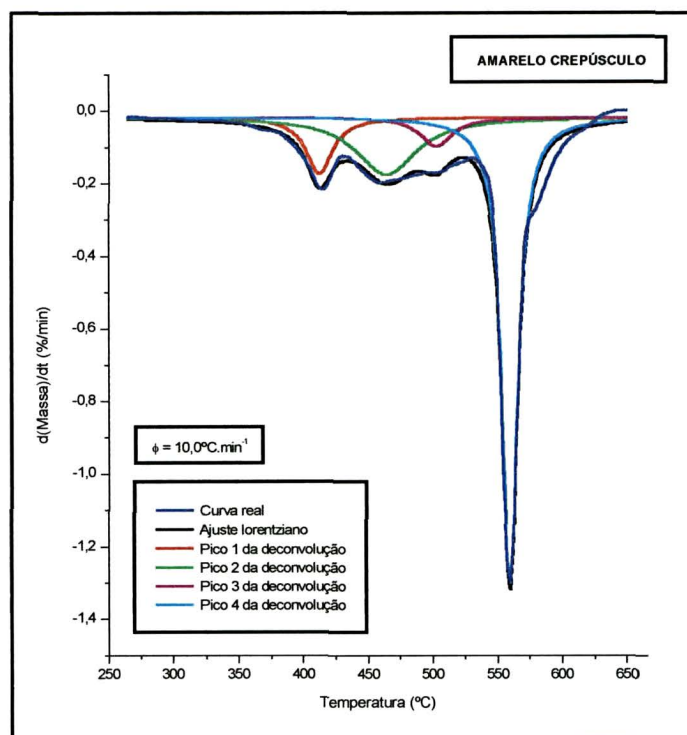


FIGURA 4.15. Resultado da deconvolução da curva de DTG para o amarelo crepúsculo a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As temperaturas dos picos 1 e 2 (etapa III) da deconvolução para cada taxa de aquecimento são apresentadas na Tabela 4.26, e os resultados dos parâmetros cinéticos, estimados a partir dessas temperaturas e das curvas ideais de perda de massa, são mostrados nas Tabelas 4.27 e 4.28.

TABELA 4.26. Temperaturas dos picos 1 e 2 obtidos pela deconvolução das curvas de DTG; etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo.

$\phi\text{ (}^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	Etapa III	
	Pico 1	Pico 2
5,0	401,2	440,8
7,5	408,3	452,0
10,0	412,6	464,5
12,5	415,7	466,7
15,0	417,8	470,0
20,0	422,2	471,3

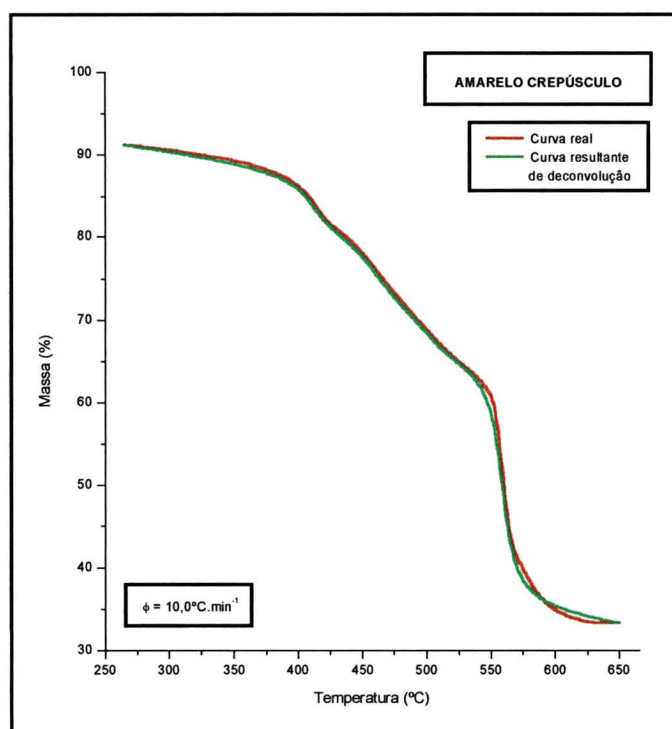


FIGURA 4.16. Comparação entre a curva real de TG e a curva ideal gerada a partir da deconvolução da curva de DTG; etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo; taxa de aquecimento de $10,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

TABELA 4.27. Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 1 da etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo.

Método	Etapa III, Processo 1	
	E ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	$\ln A$ (A em min^{-1})
ASTM E 1641-94	245,4	44,24
ASTM 698-79	248,8	43,19
Kissinger	248,8	43,21

TABELA 4.28. Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para o processo 2 da etapa III da decomposição do amarelo crepúsculo.

Método	Etapa III, Processo 2	
	E ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	$\ln A$ (A em min^{-1})
ASTM E 1641-94	159,0	25,94
ASTM 698-79	163,4	29,54
Kissinger	163,6	29,44

Apesar da coerência entre os resultados obtidos, é duvidosa sua validade como parâmetros relativos à decomposição do amarelo crepúsculo. Para uma comparação, deve ser testada uma amostra pura do corante.

4.2.5 Vermelho Ponceau

As curvas de análise termogravimétrica da amostra do corante vermelho ponceau são apresentadas na Figura 4.17, e na Figura 4.18 são apresentadas as curvas de TG e DTG para uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; as curvas para as demais taxas acompanham o mesmo perfil.

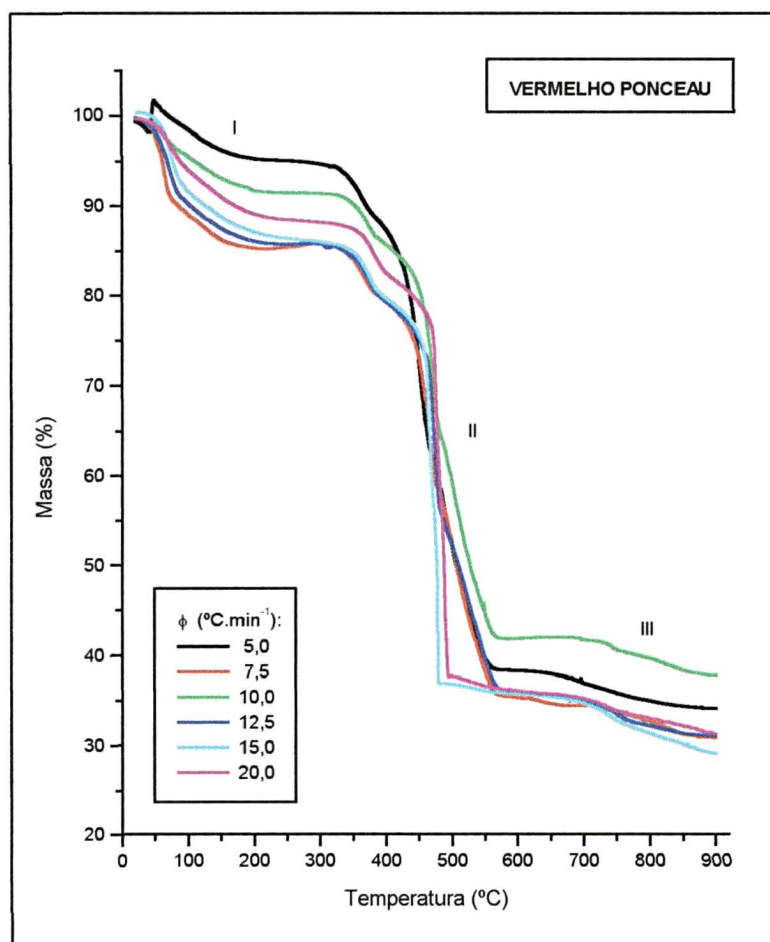


FIGURA 4.17. Curvas de TG para o vermelho ponceau em diferentes taxas de aquecimento.

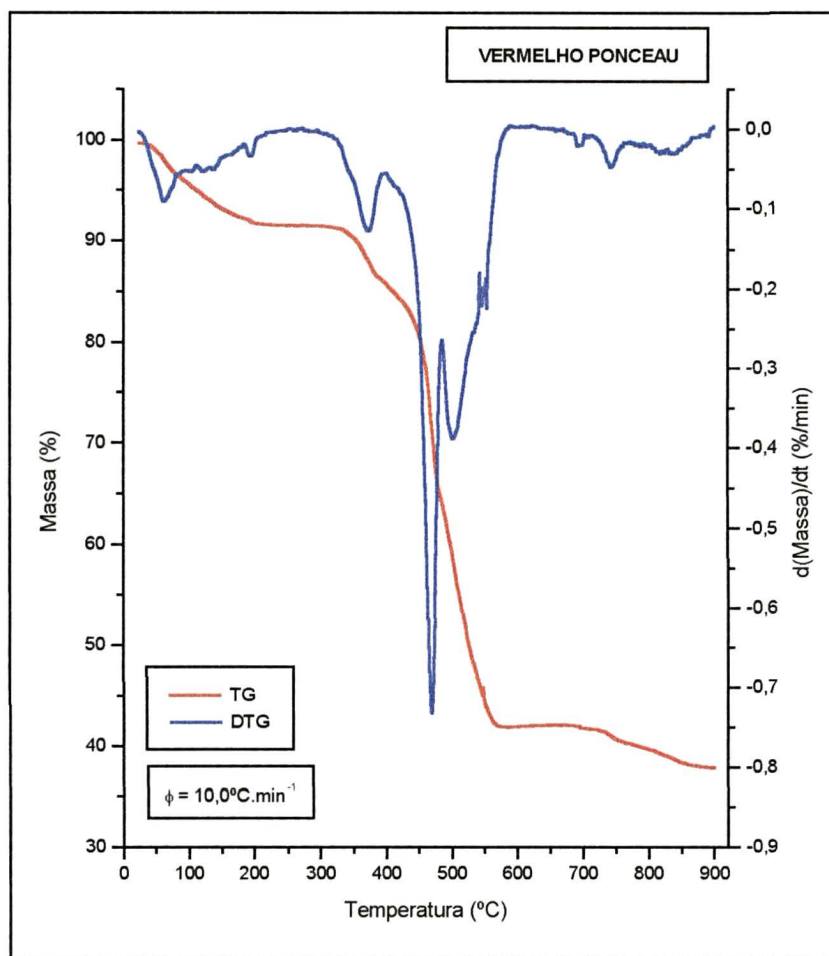


FIGURA 4.18. Curvas de TG e DTG para o vermelho ponceau a uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A decomposição do vermelho ponceau também pode ser dividida em etapas: I – desidratação, até 250°C ; II – perda da fração orgânica da molécula, até 600°C ; III – provável perda de SO_2 , entre 600 e 900°C .

Na Tabela 4.29 são apresentados os valores experimentais de perda de massa relativos às etapas de decomposição descritas anteriormente.

Também foi feita uma tentativa de se identificar a substância resultante da decomposição do vermelho ponceau por espectroscopia de infravermelho. Chegou-se à mesma conclusão a respeito da formação de uma mistura de oxossais de enxofre e sódio, já comentada para o azul brilhante e amarelo crepúsculo.

TABELA 4.29. Perdas de massa relativas à decomposição do amarelo crepúsculo.

ϕ (°C.min ⁻¹)	Perda de massa (%)		
	Etapas da decomposição		
	I	II	III
5,0	4,78	56,6	4,19
7,5	14,7	50,5	4,39
10,0	8,40	49,6	4,02
12,5	14,1	50,0	4,89
15,0	13,5	50,8	6,64
20,0	11,6	52,3	4,98

A grande variação na perda de massa em todas as etapas, para as seis taxas de aquecimento, é explicada pela perda de umidade da amostra (etapa I). Dos três corantes, este foi o que se mostrou mais higroscópico, o que dificultou as análises térmicas, já que era necessário esperar a estabilização da massa da amostra registrada pela termobalança, que aumentava com a absorção de umidade do ar dentro do forno do equipamento.

Outro aspecto a salientar diz respeito ao deslocamento das curvas nas taxas de aquecimento de 15,0 e 20,0 °C. O processo que ocorre em torno de 500 °C foi identificado como a combustão de uma fração orgânica do composto, e é responsável pelo deslocamento das curvas: com maiores taxas de aquecimento, a combustão ocorre em temperaturas mais baixas e muito rapidamente. Percebe-se a liberação de calor na combustão analisando a curva de aumento da temperatura em função do tempo (Figura 4.19), que não se mostra linear em torno de 500 °C, como esperado para uma taxa de aquecimento constante.

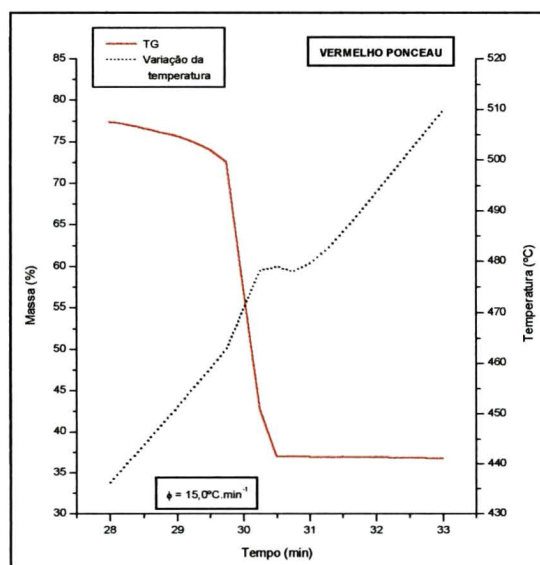


FIGURA 4.19. Aumento da temperatura em função do tempo; vermelho ponceau; taxa de aquecimento de 15,0 °C.min⁻¹.

Os parâmetros cinéticos da destruição do vermelho ponceau não foram estimados devido às dificuldades encontradas: umidade nas amostras e complexidade dos processos. Para que se possam estimar tais parâmetros, é necessário refazer as análises com amostras puras e secas, e se possível utilizando um fluxo de gás seco dentro do forno do equipamento.

4.3 CÁLCULOS DE INCINERABILIDADE

Somente foi possível estudar a incinerabilidade dos compostos dipirona sódica monohidratada e azul brilhante, cujos parâmetros cinéticos foram determinados sem maiores dificuldades, levadas em conta as considerações e simplificações feitas.

A seguinte expressão (equação (10), sessão 2.4) foi utilizada para se determinar a temperatura mínima necessária para a destruição dos compostos a uma eficiência de 99,99% ($T_{99,99}$):

$$T = \frac{E}{R} \cdot \left[\ln \left(\frac{-At}{\ln(1-N)} \right) \right]^{-1}$$

Foram considerados tempos de residência dentro do incinerador de 30, 60 e 90 minutos, típicos para materiais sólidos. Os parâmetros cinéticos utilizados para cada substância foram os determinados pelo método de Kissinger. Na Tabela 4.30 são apresentados os valores de $T_{99,99}$ assim estimados.

TABELA 4.30. Incinerabilidade da dipirona sódica monohidratada e do azul brilhante.

Tempo de residência (min)	$T_{99,99}$ (°C)	
	Dipirona sódica monohidratada	Azul brilhante
30	236,2	217,2
60	227,0	209,8
90	221,8	205,6

Entende-se que, quanto menor for $T_{99,99}$, maior é a incinerabilidade do composto.

Fica claro que temperaturas maiores são exigidas para tempos de residência menores, para se atingir uma mesma eficiência de destruição.

Apesar de a energia de ativação relativa à decomposição do azul brilhante ser maior do que a energia de ativação da dipirona (184,8 e 159,3 kJ.mol⁻¹, respectivamente), sua incinerabilidade é maior. Isso é resultado direto da diferença significativa entre os fatores pré-exponenciais dos dois compostos: 1,478.10¹⁹ min⁻¹ para o azul brilhante e 6,627.10¹⁵ min⁻¹ para a dipirona.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A incineração de resíduos ainda é um processo muito pouco utilizado no Brasil: existem em nosso país apenas seis unidades incineradoras de grande porte, responsáveis pelo tratamento de um total de 15 mil toneladas de resíduos industriais por ano [11]. Nos Estados Unidos são tratadas mais de um milhão de toneladas anualmente, em mais de 300 unidades. Países europeus como Alemanha, Dinamarca, Suécia, Finlândia e França, começaram a utilizar o processo de incineração para o tratamento de resíduos muito antes do que os Estados Unidos, e contam hoje com um número proporcionalmente superior (levando em conta população e quantidade de resíduos gerados) de sistemas incineradores.

No Brasil, um dos fatores que torna a incineração uma tecnologia pouco utilizada é o custo de operação; sabe-se que, dependendo do tipo de resíduo, a incineração chega a custar para o gerador R\$ 2.000,00 por tonelada. Mundialmente, o custo da incineração costuma ser mais elevado do que outras tecnologias de tratamento, como queima de resíduos em caldeiras industriais e fornos de cimento, ou aterramento. Acredita-se que um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de destruição térmica de resíduos pode levar a mudanças na prática da incineração, tornando o processo mais eficiente e barato.

As condições de operação de um incinerador são exacerbadas para garantir a destruição dos resíduos tratados, sendo que muitas vezes em condições menos enérgicas de temperatura e excesso de ar a destruição já seria promovida por completo. Esse dimensionamento exagerado é responsável pelo encarecimento do processo, em termos de exigência de maiores quantidades de combustível auxiliar e excesso de ar. Um modelo adequado que permitisse a previsão do comportamento de substâncias componentes de resíduos perigosos em condições de incineração certamente auxiliaria na correta determinação dos melhores parâmetros operacionais, evitando um 'superdimensionamento', e conseqüentemente, diminuindo os custos do processo.

Nesse sentido, escalas de incinerabilidade devem permitir a escolha de um ou mais componentes que sejam determinantes da eficiência da incineração na destruição do resíduo. O estabelecimento das condições a serem utilizadas seria baseado no conhecimento a respeito do comportamento cinético desses componentes. No entanto, ainda existe muita controvérsia com relação aos parâmetros nos quais as diversas escalas de incinerabilidade já propostas estão baseadas.

Dados termodinâmicos relativos a reações de pirólise e combustão são disponíveis ou podem ser facilmente calculados. No entanto, dados cinéticos a respeito dos processos sofridos por substâncias componentes de um resíduo em condições de incineração são encontrados apenas para substâncias voláteis. Acredita-se que o conhecimento de parâmetros cinéticos relativos à decomposição térmica das mais diversas substâncias passíveis de incineração seja de fundamental importância; daí a necessidade de desenvolver um método que permita estabelecer tais parâmetros para substâncias sólidas.

Verificou-se que a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de dados de análise térmica não é um procedimento trivial, devido às inúmeras dificuldades de interpretação das curvas de TG, à complexidade dos fenômenos e à carência de modelos definitivos para a descrição dos processos de decomposição de sólidos. Em vista disso, é discutível a utilização de parâmetros cinéticos determinados pelos modelos já estabelecidos, que se utilizam de dados de análise térmica, para posterior aplicação em dimensionamento de processos de incineração.

Existem inúmeros modelos de cálculo dos parâmetros cinéticos, baseados em diferentes mecanismos e aproximações matemáticas. Para uma mesma substância e respectivas análises térmicas, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius estimados por métodos diferentes costumam apresentar divergências. Isso é evidenciado pelo trabalho de Ninan e Nair com amostras de oxalato de cálcio monohidratado, utilizando equações relativas a vários mecanismos de decomposição para a determinação dos parâmetros cinéticos [52]. Acredita-se que ainda é necessário muita pesquisa nesse campo de aplicação de análise térmica, para que se chegue ao estabelecimento de métodos de determinação de parâmetros cinéticos aplicáveis a diferentes processos e mecanismos. Para a utilização de parâmetros cinéticos em cálculos de dimensionamento de sistemas e processos incineradores, acredita-se ser necessário um trabalho de adaptação dos modelos já existentes, de modo que seja possível sua aplicação na estimativa de parâmetros cinéticos relativos aos fenômenos sofridos por substâncias químicas nas condições de um forno incinerador. É imprescindível que os modelos sejam mais elaborados e menos simplistas, e levem em consideração de forma conjunta fatores importantes como o estado físico do resíduo, seu teor de umidade e cinzas, o aumento drástico de temperatura ao entrar na câmara de combustão, possíveis volatilização e/ou sublimação, etc.

Com relação às análises térmicas do oxalato de cálcio monohidratado, como já foi discutido, pode-se explicar a diferença entre os valores dos parâmetros cinéticos encontrados em literatura e os valores calculados nesse trabalho por uma série de fatores: mecanismos e aproximações matemáticas assumidos; condições de análise – tipo e composição da at-

mosfera e taxas de aquecimento; precisão do equipamento utilizado, morfologia e granulometria das amostras. Deve ser salientado que diferenças de projeto, de materiais utilizados na construção do forno, e de métodos de controle de temperatura entre equipamentos resultam em diferentes perfis de degradação para uma mesma substância, o que vai refletir na determinação de diferentes parâmetros cinéticos para os mesmos processos, a partir de dados obtidos em sistemas de análise térmica diferentes.

Resultados experimentais de decomposição de substâncias como os obtidos através do método desenvolvido pelos pesquisadores apoiados pela EPA [17, 18, 21, 22, 25] podem ser mais úteis na previsão de incinerabilidade do que os resultados obtidos pela metodologia que se tentou desenvolver nesta pesquisa. Pode-se imaginar experimentos semelhantes aos realizados por esses pesquisadores para amostras sólidas, com o uso de fornos onde se pudesse controlar a temperatura e a atmosfera. As amostras seriam submetidas a diversas temperaturas durante diferentes tempos de residência, e seria feita a análise do material restante para identificar a quantidade não decomposta da substância inicial, e a partir desses resultados poderia ser traçado um perfil de decomposição térmica.

Acredita-se que técnicas de análise térmica possam ser muito úteis na caracterização de resíduos a serem incinerados. A aplicação de um sistema de análise simultânea TG-DSC, acoplado a um espectrômetro de massas, possibilitaria o conhecimento de características importantes de um resíduo e determinantes para as condições adequadas de sua incineração, como: perda de água e voláteis, poder calorífico, temperatura de combustão, teor de cinzas, perda total de massa, composição dos produtos de combustão. A única ressalva a ser feita é relativa ao método de calibração do equipamento, que não poderia ser baseado em fenômenos de transição de fase, já que o estudo estaria envolvendo reações exotérmicas com variação de massa; o mais adequado para a calibração do sistema seria utilizar uma substância de poder calorífico conhecido ou uma reação de combustão conhecida.

Volta-se a salientar a importância da estimativa de parâmetros cinéticos para a decomposição de substâncias sólidas que, juntamente com dados semelhantes já conhecidos para compostos voláteis, permitiria o estabelecimento apropriado de condições operacionais de incineração e de escalas de incinerabilidade. O resultado de considerações cinéticas e termodinâmicas na determinação de condições de incineração seria um maior controle da geração de subprodutos tóxicos e da estabilização das cinzas, e a minimização de custos.

As simulações computacionais de cálculos termodinâmicos de incineração são extremamente simplificadas, considerando-se a complexidade representada pelos incontáveis processos que ocorrem com as substâncias de um resíduo dentro de um forno incinerador, e aspectos como perda de calor, gradientes de temperatura, condutividade térmica dos ma-

teriais constituintes do forno e das escórias e cinzas formadas. Uma falha do programa diz respeito à formação de óxidos de nitrogênio, que ocorre em processos de combustão ao ar, desconsiderada na determinação da composição e dos parâmetros relativos ao gás exausto nas simulações. De qualquer forma, simulações semelhantes às apresentadas podem ser úteis no dimensionamento de um incinerador piloto de baixa capacidade que se pretende projetar e instalar, a ser utilizada em estudos aplicados futuros.

Os objetivos específicos do trabalho foram atingidos; no entanto, como já foi dito, é questionável a utilização dos modelos estabelecidos até o momento para cálculos de parâmetros cinéticos de decomposição a partir de dados de análise térmica, visando o desenvolvimento de modelos aplicáveis a processos de incineração. Quanto aos objetivos gerais, foi realizado satisfatoriamente o estudo pretendido da incineração como método de tratamento de resíduos químicos perigosos, e dos aspectos cinético e termodinâmico envolvidos no processo. A implantação de uma unidade incineradora piloto multi-uso está prevista para uma etapa futura da linha de pesquisa; devem ainda ser realizados mais estudos de dimensionamento e a respeito de métodos adequados de tratamento de emissões gasosas e disposição de cinzas.

ANEXO A

COMPARAÇÃO DE ESCALAS DE INCINERABILIDADE

TABELA A.1. Índices de incinerabilidade baseados em estabilidade térmica em fase gasosa e calor de combustão [18].

PCOP	T ₉₉ (°C)	ΔH _c (kcal.g ⁻¹)
cianeto de hidrogênio	>1150	ND *
benzeno	~1150	10,03
naftaleno	1070	9,62
acetonitrila	1000	7,37
clorobenzeno	990	6,60
acrilonitrila	985	5,57
2-cloronaftaleno	975	7,37
1,2-diclorobenzeno	970	4,57
1,3-diclorobenzeno	960	4,57
1,3,5-triclorobenzeno	955	3,40
1,2,4-triclorobenzeno	955	3,40
1,2,3,5-tetraclorobenzeno	955	2,61
clorometano	950	3,25
1,2,4,5-tetraclorobenzeno	950	2,61
bromometano	935	1,70
pentaclorobenzeno	935	2,05
hexaclorobenzeno	935	1,79
tolueno	895	10,14
tetracloroetano	890	1,19
tricloroetano	865	1,74
1,1-dicloroetano	860	2,70
1,2-dicloroetano	825	3,00
diclorometano	815	1,70
metacrilonitrila	815	8,55
piridina	785	7,83
1,1-dicloropropeno	780	3,44
1,2,2-tricloro-1,1,2-trifluoroetano	780	ND *
difluorodiclorometano	775	0,22
acetofenona	775	8,26
triclorofluorometano	775	0,11
cianeto de etila	770	4,57
hexaclorobutadieno	765	2,12
ftalato de dimetila	765	5,74
cloreto de acetila	765	2,77
p-cresol	745	8,18
benzenotiol	725	8,43
isobutanol	715	7,62
crotonaldeído	710	7,73
3-cloropropeno	695	ND *

*Dados de calor de combustão não disponíveis para este composto.

TABELA A.1. Índices de incinerabilidade baseados em estabilidade térmica em fase gasosa e calor de combustão [18] – continuação.

PCOP	T ₉₉ (°C)	ΔH _c (kcal.g ⁻¹)
1,1,2,2-tetracloroetano	690	1,39
cloreto de benzila	685	6,18
dibromometano	685	0,50
1,2-dicloroetano	680	3,00
1,4-dioxano	660	6,41
nitrobenzeno	655	5,50
3-cloropropionitrila	655	4,50
etilmetilcetona	650	8,07
tetraclorometano	645	0,24
clorodifluorometano	645	ND *
hexaclorociclohexano	645	1,12
diclorofluorometano	640	ND *
pentacloroetano	640	0,53
1,1,2-tricloroetano	635	1,99
triclorometano	625	0,75
1,2,3-tricloroetano	625	2,81
clorobenzaldeído	625	ND *
éter bis(2-cloroetilico)	615	3,38
1,1-dicloroetano	610	3,00
tribromometano	585	0,13
hexacloroetano	580	0,46
éter 2-cloroetil-vinílico	565	5,19
1,1,1,2-tetracloroetano	560	1,39
1,1,1-tricloroetano	545	1,99
hexacloropropeno	505	0,70
ftalato de n-butil-benzila	415	ND *
ftalato de di-n-octila	380	ND *

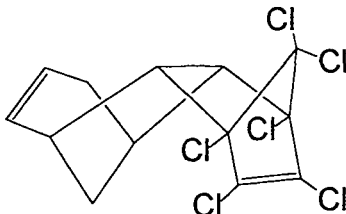
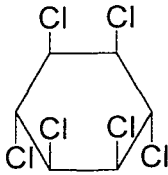
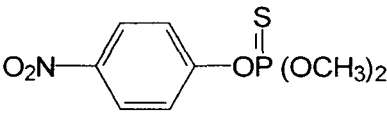
*Dados de calor de combustão não disponíveis para este composto.

ANEXO B

ANÁLISE DE AGROQUÍMICOS

Os agroquímicos estudados foram escolhidos com base em suas propriedades químicas e físicas, e constavam na listagem de resíduos de pesticidas, elaborada pela Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná, que estiveram armazenados em um depósito de resíduos perigosos no município de Tamarana, até 1999 [54]. As amostras dos princípios ativos dos agroquímicos foram doadas pelo Laboratório de Agrotóxicos do CEPPA – Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos. Na Tabela B.1 podem ser vistos os nomes e as fórmulas dos compostos escolhidos [55, 56], e o grau de pureza das amostras utilizadas.

TABELA B.1. Fórmulas e nomes dos agroquímicos analisados [55, 56].

Nome Comum	IUPAC	Fórmula	Classe	Pureza
Aldrin	(1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno		Inseticida	100%
Lindane	Isômero gama do 1,2,3,4,5,6-hexacloro-ciclohexano		Inseticida	89%
Mancozeb	Etilenobis (ditiocarbamato) de manganês e zinco	$[\text{SCS.NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCS.S.Mn}]_x [\text{Zn}]_y$	Fungicida	85%
Paration Metílico	O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato		Inseticida/ Acaricida	97,96%

Antes da realização das análises térmicas dos agroquímicos, efetuou-se uma validação das condições experimentais escolhidas e dos métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos através de análises preliminares de amostras de oxalato de cálcio monoidratado. Este composto foi selecionado por ser um padrão comum em análise termogravimétrica, com etapas de decomposição bem definidas, já apresentadas na página 55, e cujos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial (E e A) são encontrados em literatura. Foi utilizado $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ padrão para TG (Baker & Adamson).

As curvas de análise térmica (TG e DSC) foram obtidas simultaneamente em um sistema de análise termogravimétrica Netzsch STA 409, com taxas de aquecimento de 5,0, 10,0 e 15,0 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Foi utilizado fluxo de oxigênio comercial White-Martins (100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$), pois desejou-se promover a combustão dos compostos. Foram utilizados cadinhos de alumina com capacidade de 0,065 mL, e a massa das amostras variou de 2 a 15 mg, dependendo da quantidade disponível de cada substância. O intervalo de temperatura abrangido nas análises foi de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$, previsto como suficiente para cobrir as três etapas da decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e para propiciar a decomposição das amostras de agroquímicos.

Os métodos de análise cinética utilizados para o cálculo dos parâmetros cinéticos de decomposição das amostras submetidas à análise termogravimétrica foram: i) método ASTM E 698-79 [36] e ii) método de Kissinger [37].¹

São apresentados na Figura B.1 os resultados da análise termogravimétrica do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para as três diferentes taxas de aquecimento utilizadas. Pode-se identificar claramente as etapas de decomposição. Na Figura B.2 pode-se ver as curvas de TG, DTG e DSC para o $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para uma taxa de aquecimento de 15,0 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; as curvas para as taxas de aquecimento de 5,0 e 10,0 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ acompanham o mesmo perfil. Na Tabela B.2 são apresentados os valores das temperaturas dos picos do DSC para as análises do oxalato de cálcio monoidratado, juntamente com os valores experimentais de perda de massa relativos a cada etapa da decomposição, determinadas a partir da massa inicial do composto. Foram determinados os parâmetros cinéticos relativos às três etapas de decomposição através dos métodos já citados, utilizando-se os valores de temperatura apresentados na Tabela B.2; os resultados de E e $\ln A$ para as três etapas de decomposição são apresentados na Tabela B.3.

¹ Ver páginas 44 a 46.

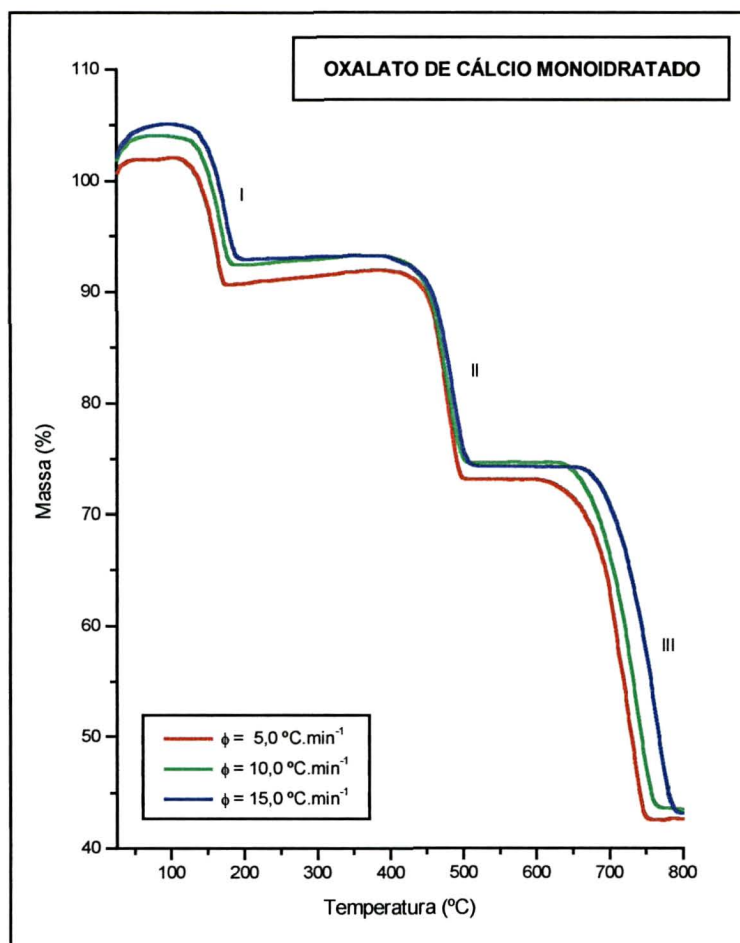


FIGURA B.1. Curvas de TG para o oxalato de cálcio monoidratado em diferentes taxas de aquecimento.

TABELA B.2. Temperaturas dos picos de DSC e perdas de massa relativas à decomposição do oxalato de cálcio monoidratado.

Taxa de aquecimento $\phi \text{ (} ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}\text{)}$	Etapa I		Etapa II		Etapa III	
	DSC T (°C)	Perda de massa (%)	DSC T (°C)	Perda de massa (%)	DSC T (°C)	Perda de massa (%)
5	165,3	11,29	472,1	18,82	733,8	30,54
10	171,1	11,49	476,3	18,62	744,5	31,12
15	180,5	12,12	485,7	18,90	771,8	31,10

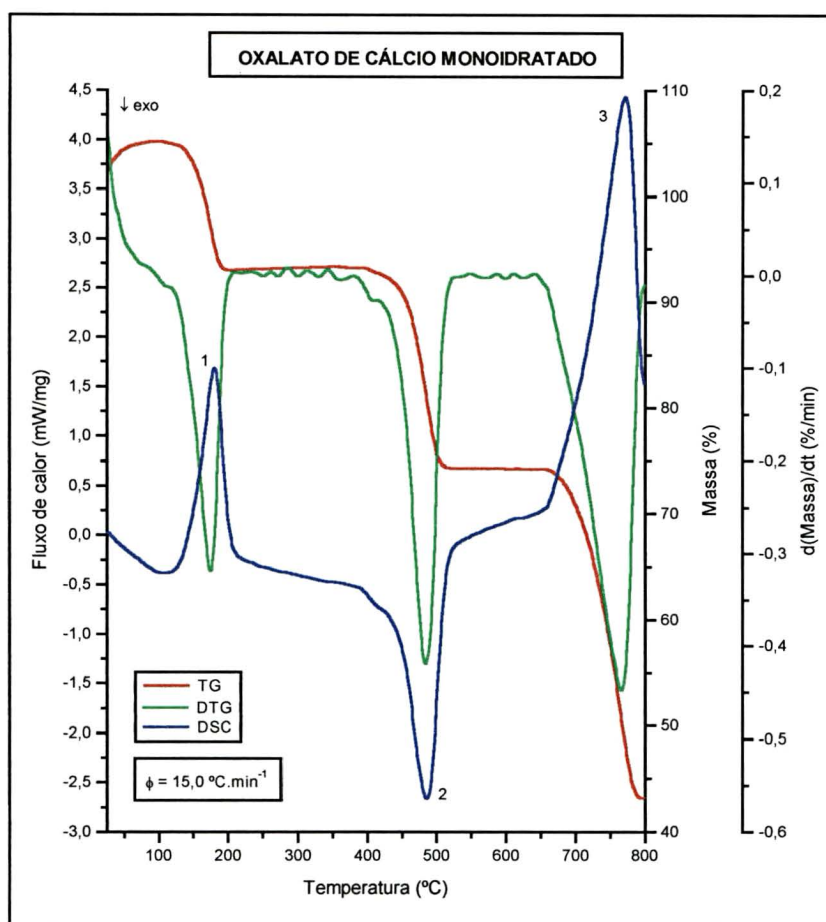


FIGURA B.2. Curvas de TG, DTG e DSC para o oxalato de cálcio monoidratado a uma taxa de aquecimento de $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABELA B.3. Resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial para as três etapas da decomposição do oxalato de cálcio monoidratado.

Método	Etapa I		Etapa II		Etapa III	
	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A^*$	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A^*$	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A^*$
ASTM E 698-79	108,0	28,82	338,7	54,02	213,1	23,79
Kissinger	108,0	28,64	338,5	53,79	212,9	23,55

* A em min^{-1} .

Nas Figuras B.3 a B.6 pode-se ver as curvas de TG, DTG e DSC para as amostras de agroquímicos analisadas (aldrin, lindane, mancozeb e paration metílico), com taxa de aquecimento de $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; as curvas para as demais taxas de aquecimento acompanham os mesmos perfis, respectivamente. Estão numerados os picos das curvas de DSC.

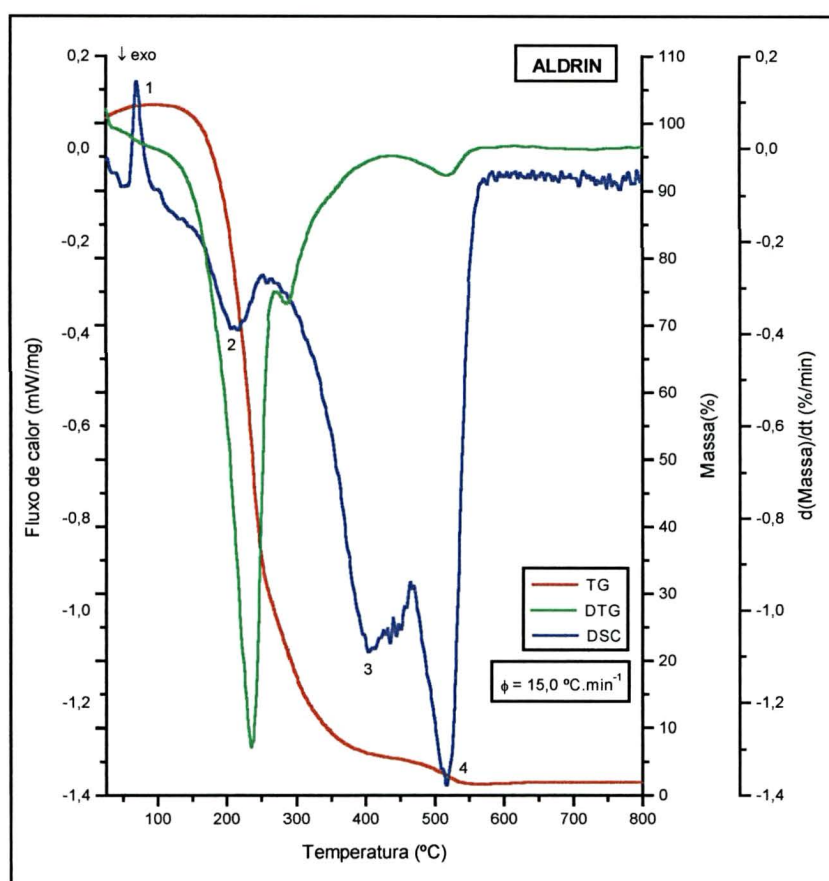


FIGURA B.3. Curvas de TG, DTG e DSC para o aldrin a uma taxa de aquecimento de $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na análise térmica do aldrin (Figura B.3), as curvas de DSC apresentam um pico endotérmico (1), não acompanhado de perda de massa, característico de processos de fusão, nas temperaturas de $65,9$, $68,7$ e $70,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as taxas de aquecimento de $5,0$, $10,0$ e $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Na literatura, o valor encontrado para o ponto de fusão do aldrin é de $104\text{--}104,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [55, 57, 58]; imagina-se portanto que o composto sofreu algum tipo de degradação durante o armazenamento, antes da realização das análises. Entre 100

e 280 °C aparece um processo exotérmico (2) acompanhado de uma grande perda de massa, provavelmente correspondente à fragmentação da molécula. A partir de 280 °C, tem início um fenômeno exotérmico muito mais energético que os anteriores, com perda de massa muito pequena; trata-se provavelmente da combustão da amostra volatilizada, nas imediações do cadinho. As perdas de massa verificadas no intervalo de 120 a 600 °C foram 73,29%, 93,66% e 100,0%, para ϕ igual a 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹, respectivamente.

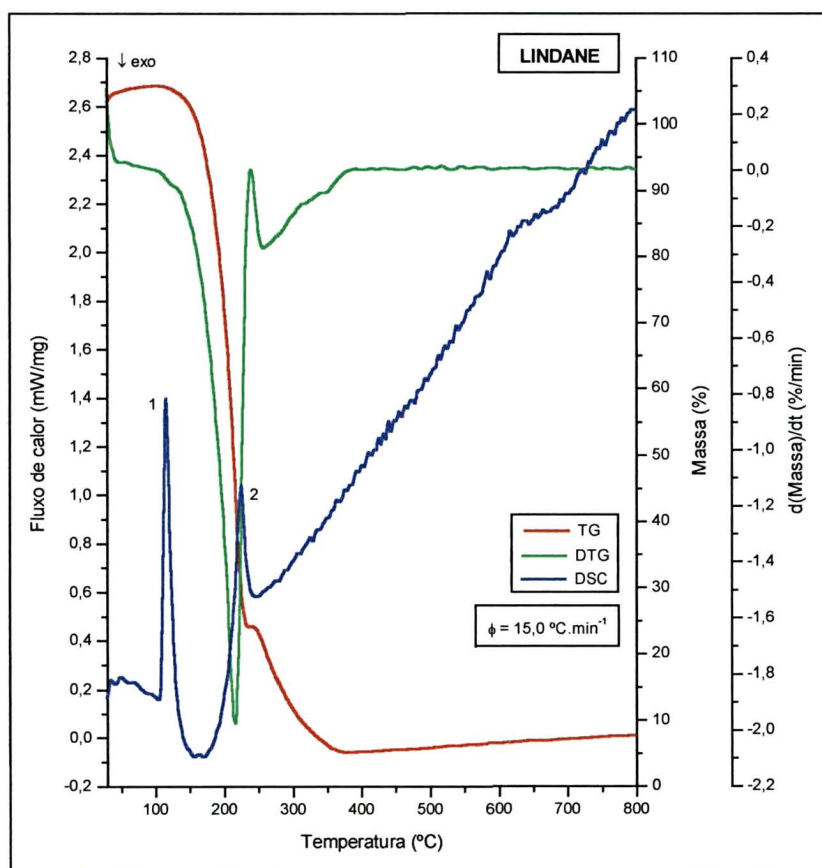


FIGURA B.4. Curvas de TG, DTG e DSC para o lindane a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min⁻¹.

As curvas de DSC para a amostra de lindane (Figura B.4) apresentam um pico endotérmico característico de processos de fusão (1) nas temperaturas de 114,9 °C, 115,6 °C e 115,9 °C, para as taxas de aquecimento de 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹, respectivamente. Na literatura, o valor encontrado para o ponto de fusão deste composto é de 112 - 112,5 °C [55, 56, 57]. Entre 160 e 300 °C aparece um segundo processo endotérmico (2) acompa-

nhado de uma grande perda de massa, provavelmente correspondente à volatilização da amostra. As perdas de massa verificadas no intervalo de 100 a 500 °C foram 99,79%, 99,76% e 99,89%, para ϕ igual a 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹, respectivamente. Tais perdas de massa reforçam a hipótese da volatilização de toda a amostra durante a análise.

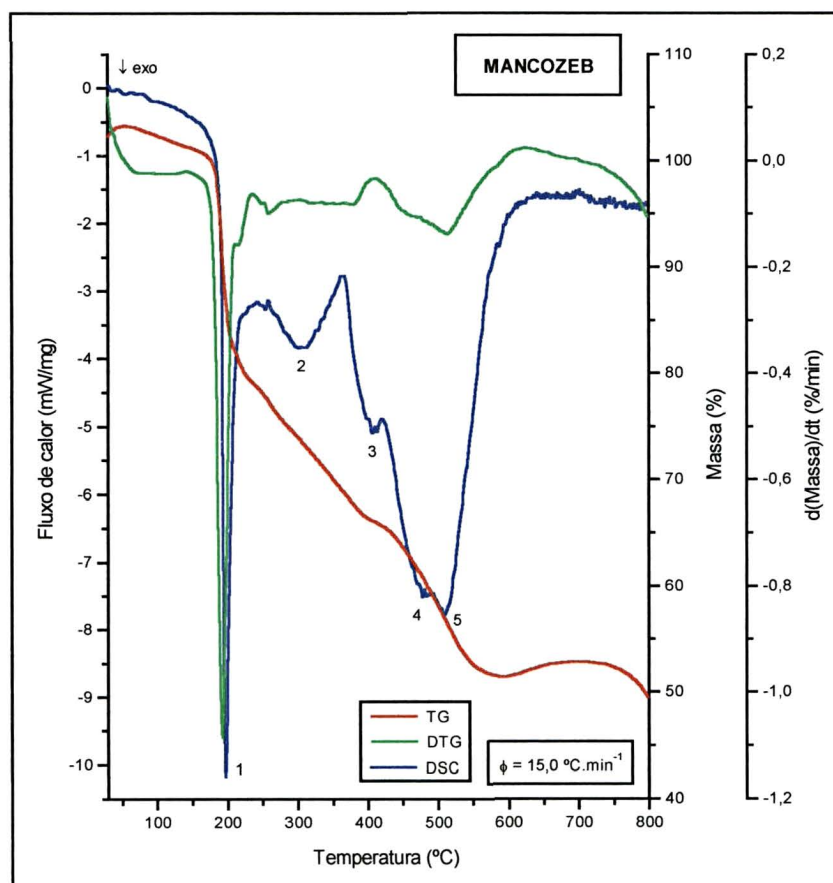


FIGURA B.5. Curvas de TG, DTG e DSC para o mancozeb a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min⁻¹.

Ao contrário do ocorrido com as outras três amostras de agrotóxicos, as curvas de DSC para o mancozeb (Figura B.5) não apresentam picos característicos de processos de fusão. No entanto, aparecem nas curvas de DSC picos exotérmicos agudos (1), provavelmente correspondendo a processos de fragmentação, nas temperaturas de 188,9, 195,3 e 197,7 °C, respectivamente para as taxas de aquecimento de 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹. Na literatura, foi encontrada a informação de que o mancozeb decompõe-se a partir de 192-

194 °C antes de fundir [56]. A partir de 200 °C têm início vários processos exotérmicos consecutivos (2-5), mais energéticos do que o processo de fragmentação, e provavelmente correspondentes à combustão da amostra; a perda de massa que acompanha tais processos é significativa. As perdas de massa verificadas no intervalo de 50 a 600 °C foram 50,53%, 52,27% e 51,75%, para ϕ igual a 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹, respectivamente. Em torno de 700-750 °C, inicia-se outro processo de perda de massa, que não termina antes de 800 °C; como as análises foram realizadas no intervalo de 25 a 800 °C, não foi possível chegar ao fim de tal processo.

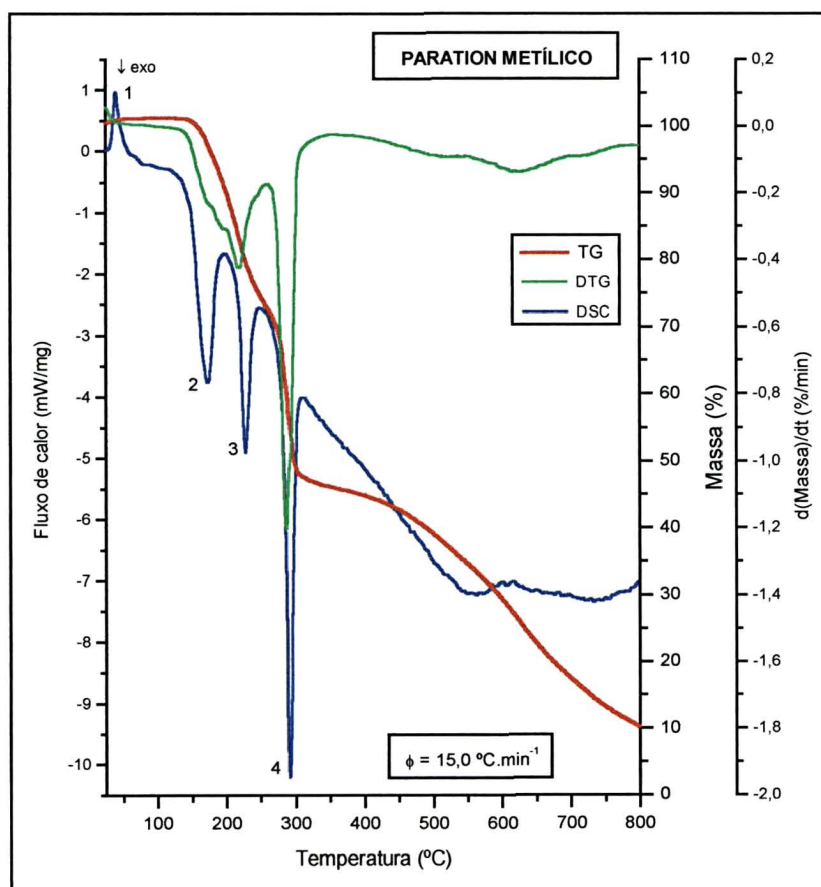


FIGURA B.6. Curvas de TG, DTG e DSC para o paration metílico a uma taxa de aquecimento de 15,0 °C.min⁻¹.

As curvas de DSC para a amostra de paration metílico (Figura B.6) apresentam um pico endotérmico característico de processos de fusão (1) nas temperaturas de 37,2, 38,3 e

38,9 °C, para as taxas de aquecimento de 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹, respectivamente. Na literatura, o valor encontrado para o ponto de fusão desse composto é 37 - 38 °C [58]. Entre 120 e 320 °C, aparecem três processos exotérmicos acompanhados de grande perda de massa (2-4), provavelmente correspondentes à fragmentação da molécula. Em seguida, a partir de 320 °C, tem início outro fenômeno exotérmico, de maior energia do que os anteriores, provavelmente correspondente à combustão da amostra volatilizada nas imediações do cadinho; a perda de massa que acompanha tal fenômeno é muito pequena. As perdas de massa verificadas no intervalo de 100 a 800 °C foram 78,26%, 91,68% e 91,11%, para ϕ igual a 5,0, 10,0 e 15,0 °C.min⁻¹, respectivamente.

Somente os picos das curvas de DSC correspondentes a processos de fragmentação e combustão das amostras de aldrin, mancozeb e paration metílico foram utilizados na análise cinética com os métodos ASTM E 698-79 e de Kissinger (Tabela B.4). Não foram utilizadas as temperaturas dos picos 3 e 4 das curvas de DSC do aldrin por corresponderem a processos complexos acompanhados de pequena perda de massa. No caso do mancozeb, não foram utilizados os processos 2 e 3, mesmo apresentando perdas de massa, também por serem complexos, e apresentarem dificuldade na determinação da temperatura dos picos do DSC. Com o paration metílico ocorre o mesmo, de modo mais acentuado, com o processo 5; pela curva de DSC pode-se perceber que o fenômeno se dá em múltiplas e simultâneas etapas, tornando-se impossível a definição de uma temperatura a ser utilizada na análise cinética. Nas Tabelas B.5 e B.6 são apresentados, respectivamente, os resultados de E e $\ln(A)$ obtidos para cada processo.

TABELA B.4. Temperaturas dos picos de DSC, para as diferentes taxas de aquecimento, utilizados na análise cinética da decomposição das amostras de agroquímicos.

Amostra	Pico DSC	Temperatura (°C)		
		5,0 °C.min ⁻¹	10,0 °C.min ⁻¹	15,0 °C.min ⁻¹
Aldrin	2	182,6	193,4	216,9
Mancozeb	1	188,9	195,3	197,7
	4	454,7	468,0	477,6
	5	495,3	503,2	508,7
Paration Metílico	2	160,8	169,5	173,5
	3	216,3	224,0	227,7
	4	280,4	288,6	292,2

TABELA B.5. Resultados de energia de ativação relativos à decomposição das amostras de agroquímicos.

Amostra	Processo	E (kJ.mol ⁻¹)	
		Método ASTM E 698-79	Método de Kissinger
Aldrin	2	47,85	47,74
Mancozeb	1	211,6	211,6
	4	206,8	206,8
	5	398,7	398,6
	2	130,1	130,1
Paration Metílico	3	186,0	186,0
	4	228,8	228,8

TABELA B.6. Resultados de fator pré-exponencial relativos à decomposição das amostras de agroquímicos.

Amostra	Processo	ln A (A em min ⁻¹)	
		Método ASTM E 698-79	Método de Kissinger
Aldrin	2	11,00	10,77
Mancozeb	1	54,48	54,54
	4	32,76	32,73
	5	61,53	61,49
	2	35,11	35,16
Paration Metílico	3	44,89	44,93
	4	48,85	48,90

Não se teve acesso a um banco com parâmetros cinéticos de decomposição de sólidos. Os presentes resultados só podem ser usados de forma comparativa. Salienta-se a dificuldade de interpretação das curvas de análise térmica (e conseqüentemente a determinação dos parâmetros cinéticos) das amostras de agroquímicos selecionadas, que apresentam processos de decomposição e queima complexos, constituídos de várias etapas e reações distintas, concorrentes e/ou consecutivas. Seria necessário, para um melhor entendimento da decomposição desses compostos, um estudo mais detalhado da natureza de cada processo, que poderia ser feito através da análise dos gases e sólidos residuais, e também de novas análises térmicas realizadas com atmosfera inerte, para se promover a pirólise dos compostos.

ANEXO C

ENSAIOS DE PUREZA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS

Este método [59] pode ser aplicado na determinação de pureza dos corantes alimentícios artificiais amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, azul brilhante, azul de indigotina, vermelho bordeaux - S, vermelho eritrosina e vermelho ponceau.

Consiste no preparo de uma solução de cerca de 0,1 g do corante em 100 mL de solução de acetato de amônio 0,02 mol.L⁻¹ e diluição de uma alíquota de 1,0 mL em outros 100 mL da mesma solução de acetato de amônio. Esta solução final é lida em espectrofotômetro de ultravioleta-visível, em cubeta de 1 cm, no comprimento de onda (absorção máxima) indicado para o corante em análise (Tabela C.1), usando a solução de acetato de amônio 0,02 mol.L⁻¹ como branco.

TABELA C.1. Dados de absorção máxima e absortividade de corantes alimentícios artificiais.

Corante	λ_{\max} (nm)	$E^{1\%}_{1\text{ cm}}$
Amarelo crepúsculo	482 ± 2	564,1
Amarelo tartrazina	428 ± 2	536,6
Azul brilhante	630 ± 2	1840,0
Azul de indigotina	612 ± 2	449,3
Vermelho bordeaux – S	520 ± 2	436,0
Vermelho eritrosina	526 ± 2	1130,0
Vermelho ponceau	508 ± 2	442,5

A pureza é determinada pelo uso direto da equação:

$$\% \text{ de corante puro} = \frac{A \cdot 100 \cdot 100}{E^{1\%}_{1\text{ cm}} \cdot m} \quad (1)$$

onde A é a absorbância lida, $E^{1\%}_{1\text{ cm}}$ é a absortividade do corante e m é a massa da amostra (g). As correções das diluições já foram consideradas.

Esses testes foram feitos com as amostras dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e vermelho ponceau utilizadas neste trabalho. Os espectros eletrônicos obtidos são apresentados na Figura C.1; os valores de absorbância e os resultados de pureza determinados pela equação (1) são apresentados na Tabela C.2.

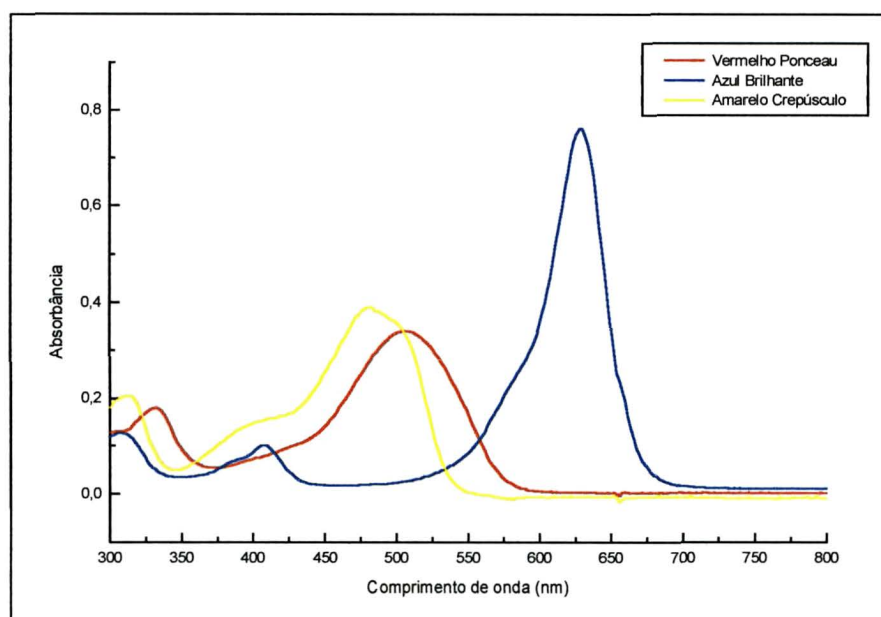


FIGURA C.1. Espectro eletrônico dos corantes alimentícios testados.

TABELA C.2. Pureza dos corantes alimentícios testados.

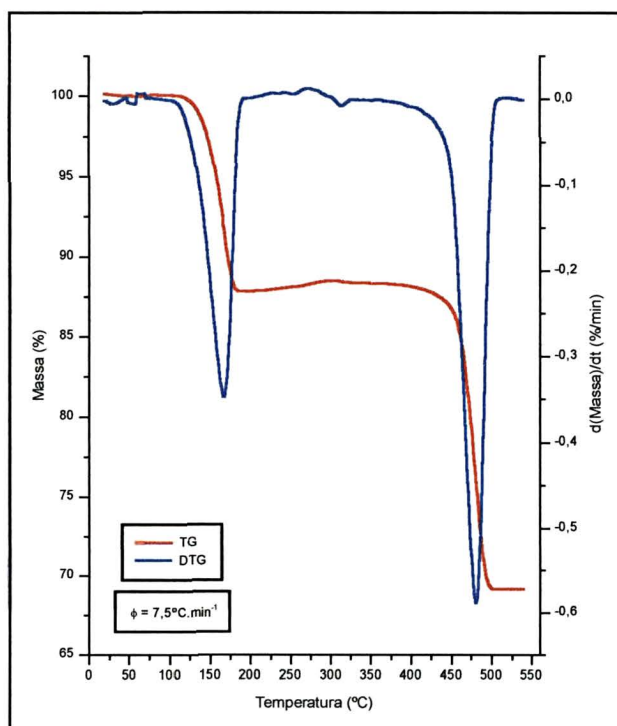
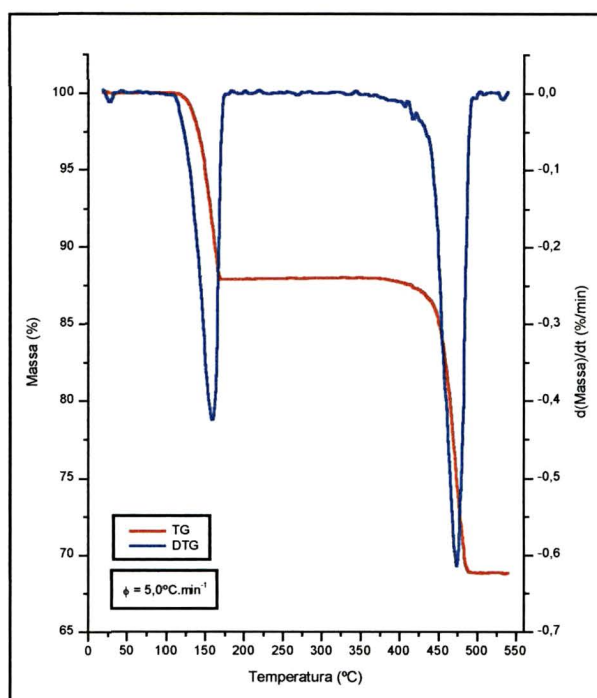
Corante	λ_{\max} (nm)	$E^{1\%}_{1\text{ cm}}$	Absorbância	Pureza (%) *
Amarelo crepúsculo	482 ± 2	564,1	0,4453	83
Azul brilhante FCF	630 ± 2	1840,0	1,3823	82
Vermelho ponceau 4R	508 ± 2	442,5	0,3378	83

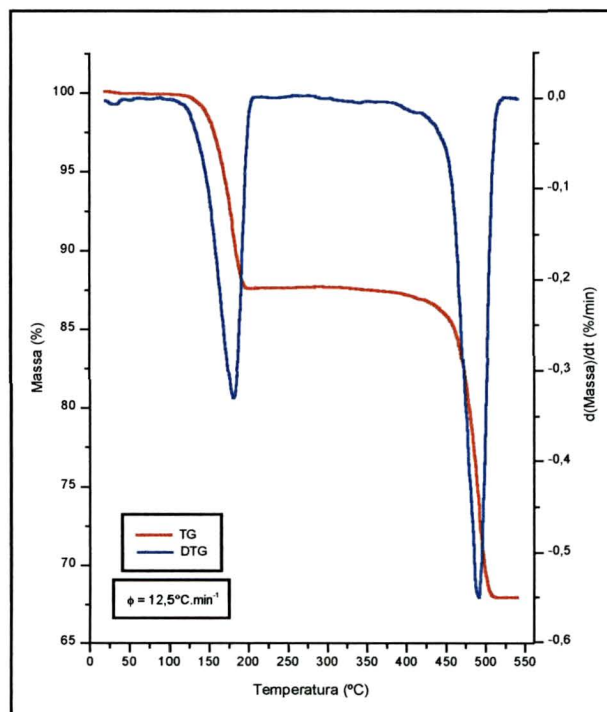
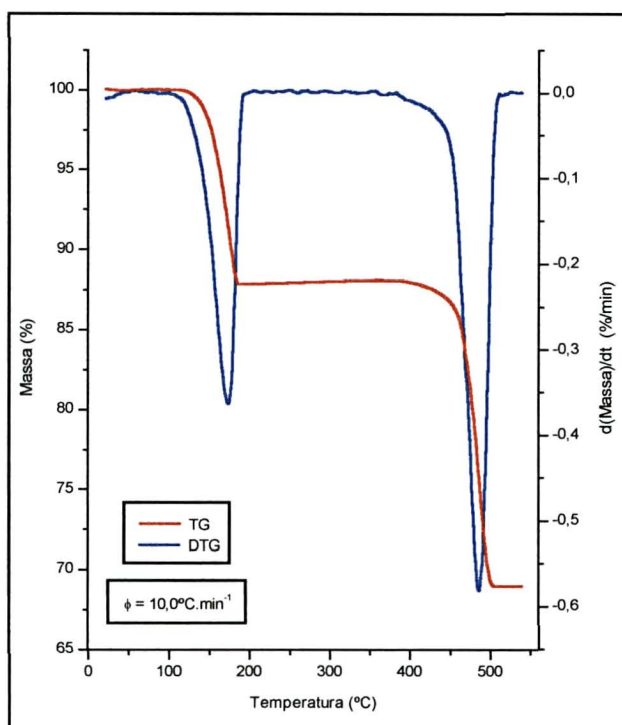
* Pureza em base seca, determinada a partir de uma correção que descontou o teor médio de umidade presente nas amostras, cujo valor foi inferido das curvas de análise térmica.

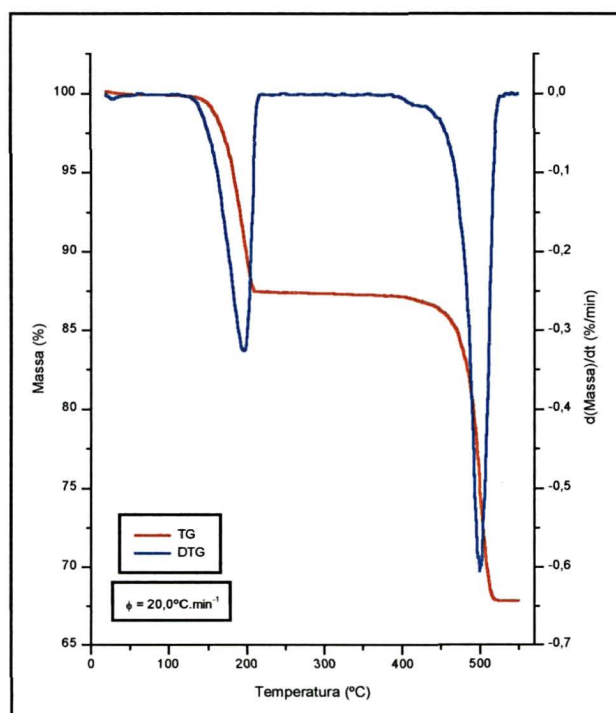
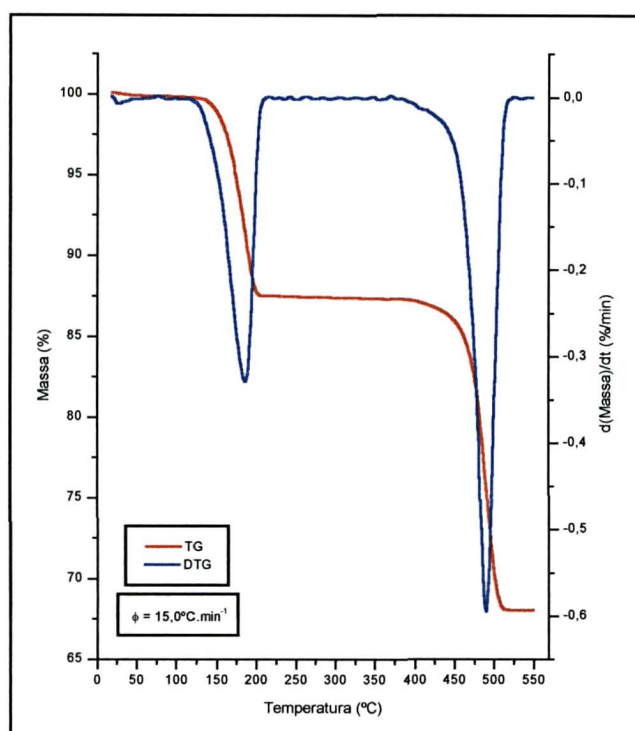
ANEXO D

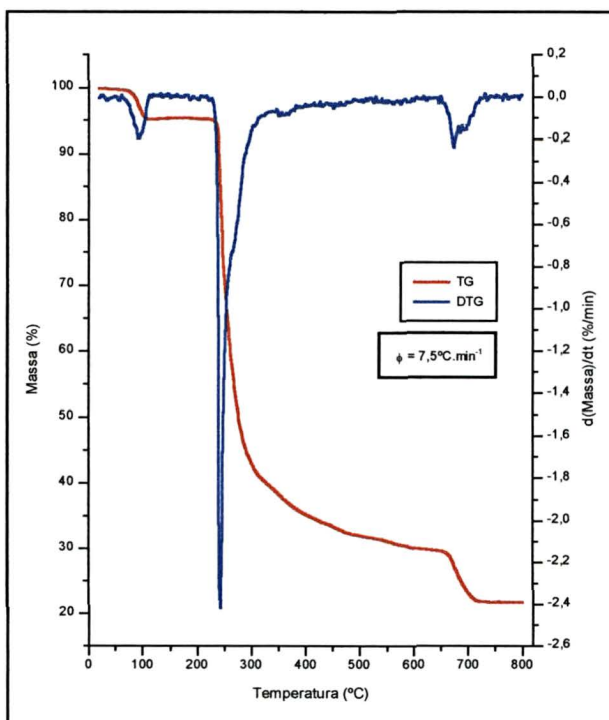
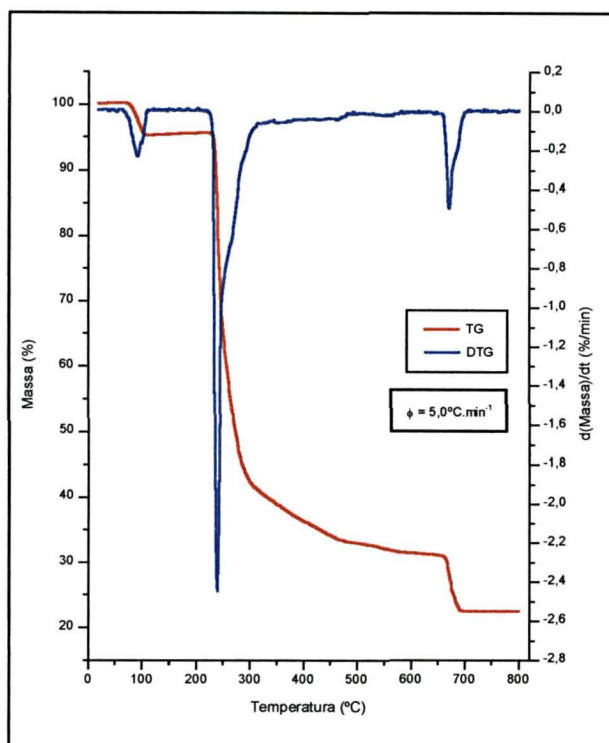
CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA

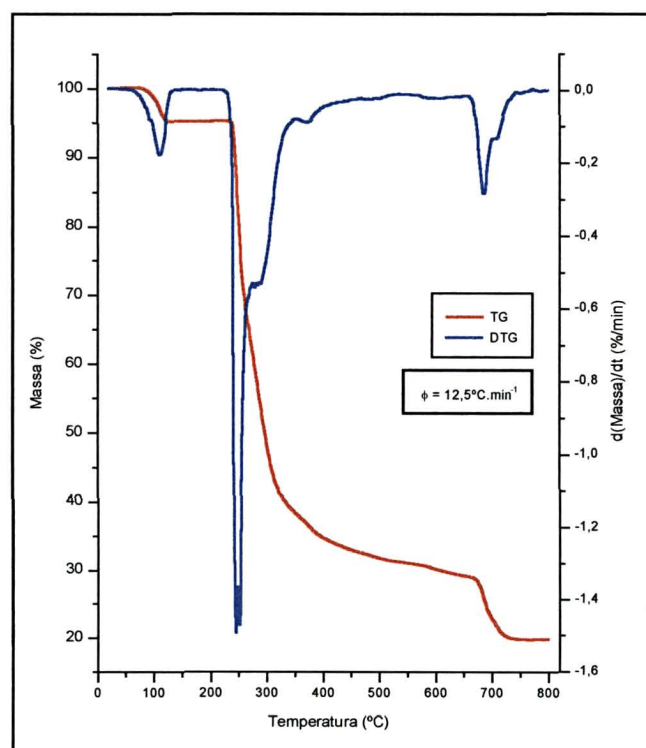
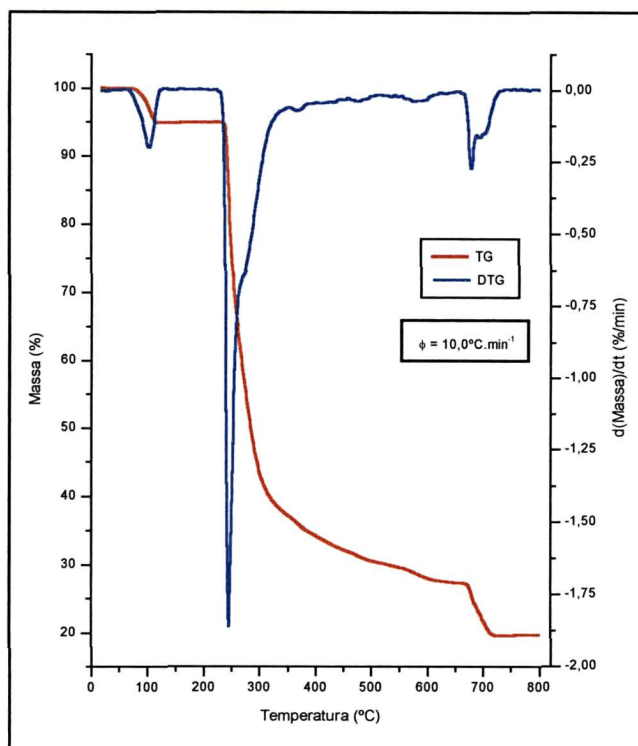
OXALATO DE CÁLCIO MONOIDRATADO

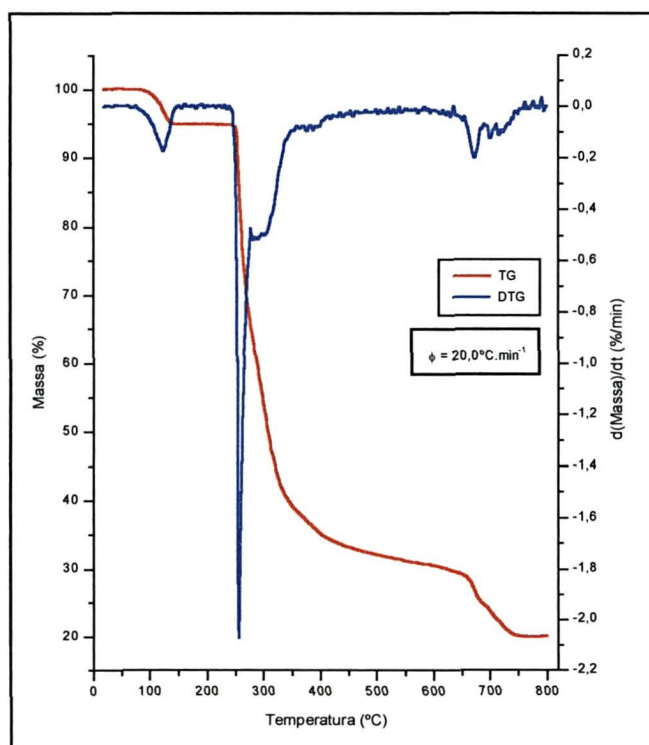
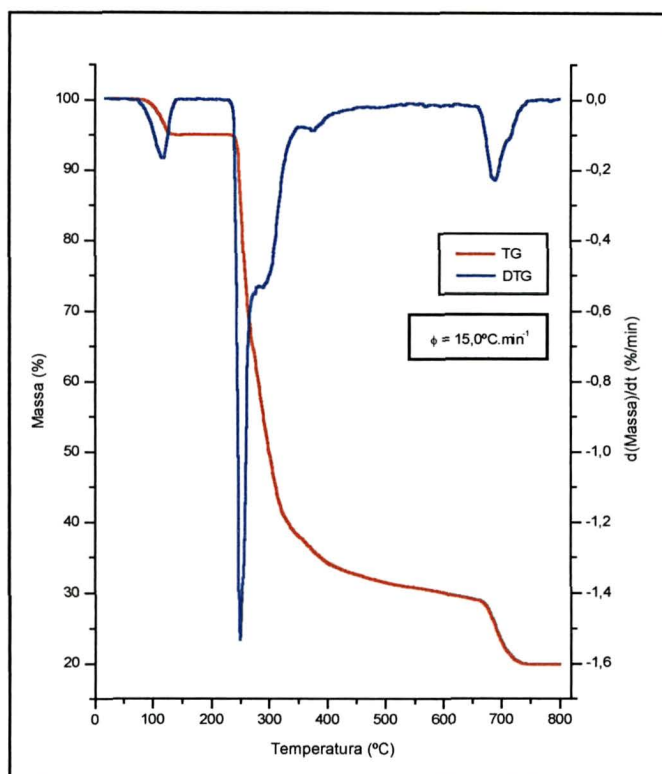




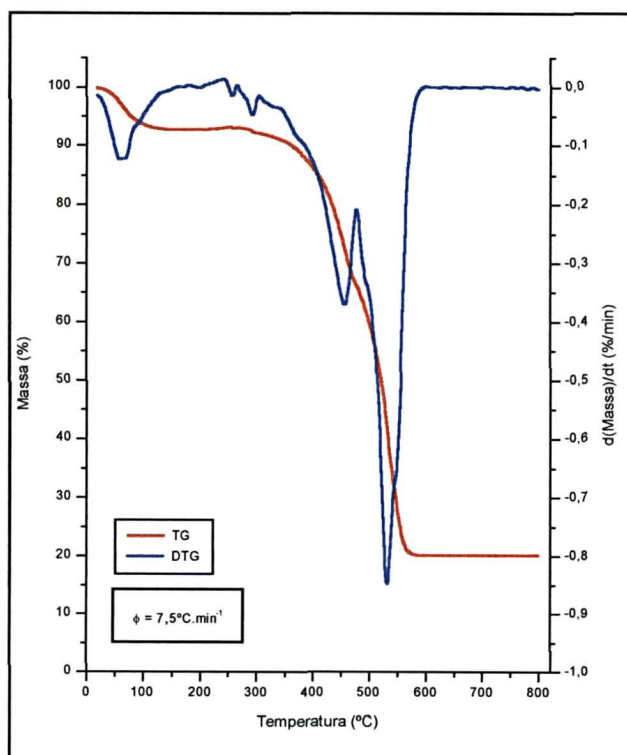
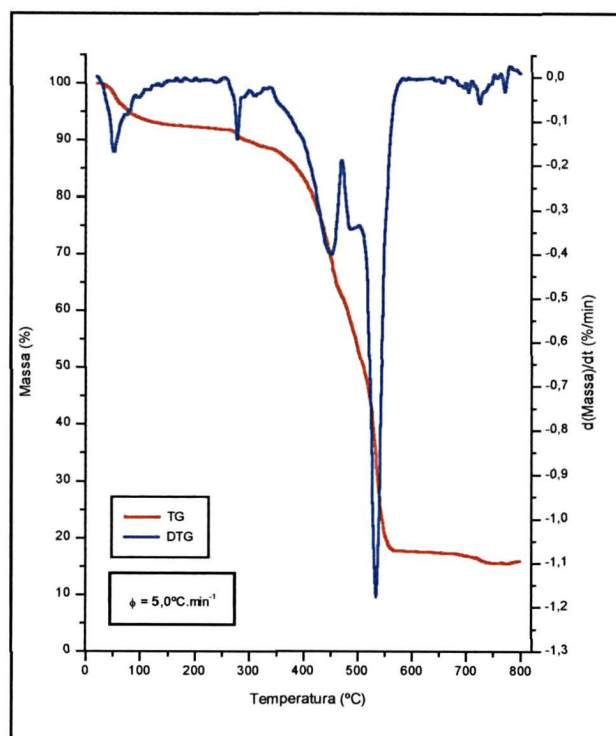


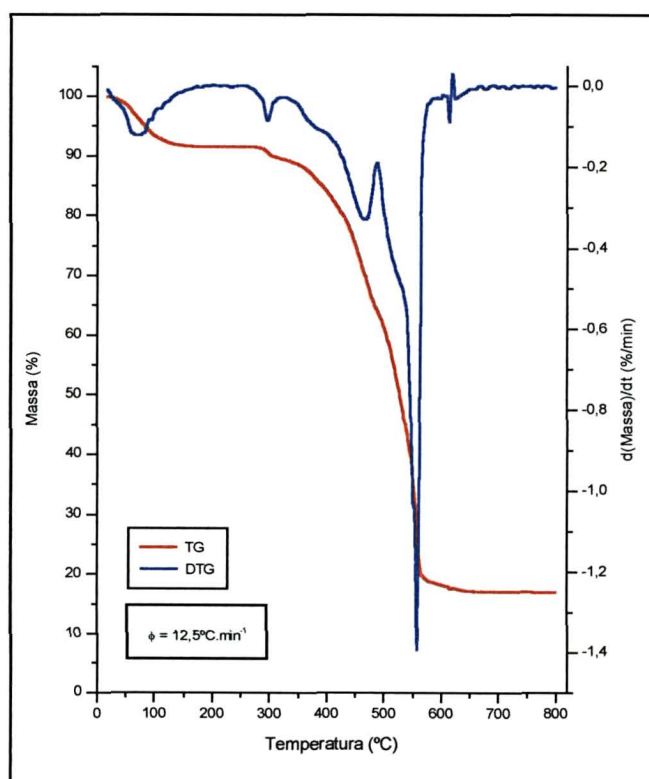
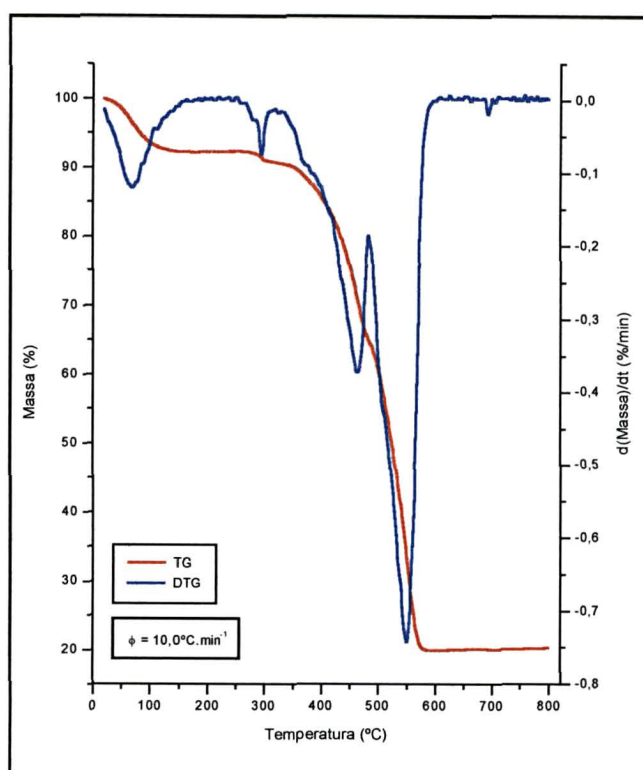
DIPIRONA SÓDICA MONOIDRATADA

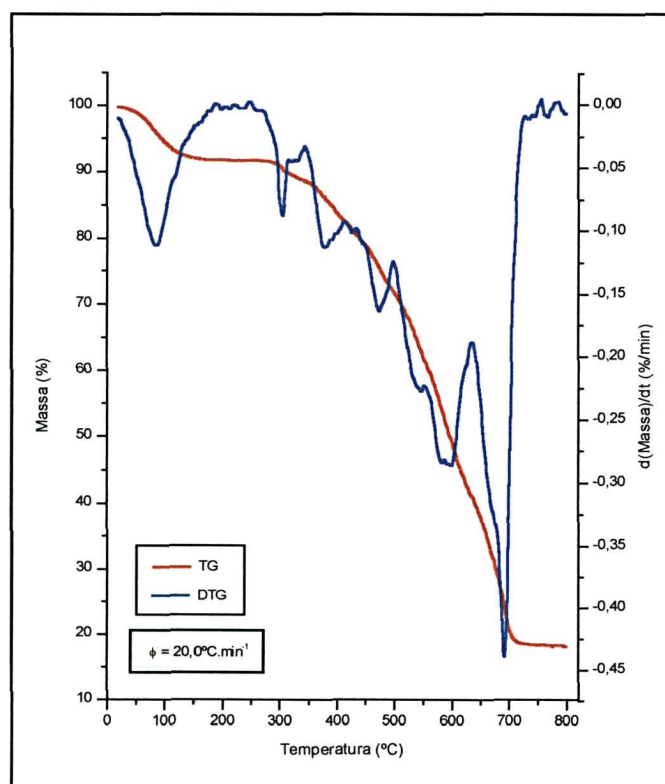
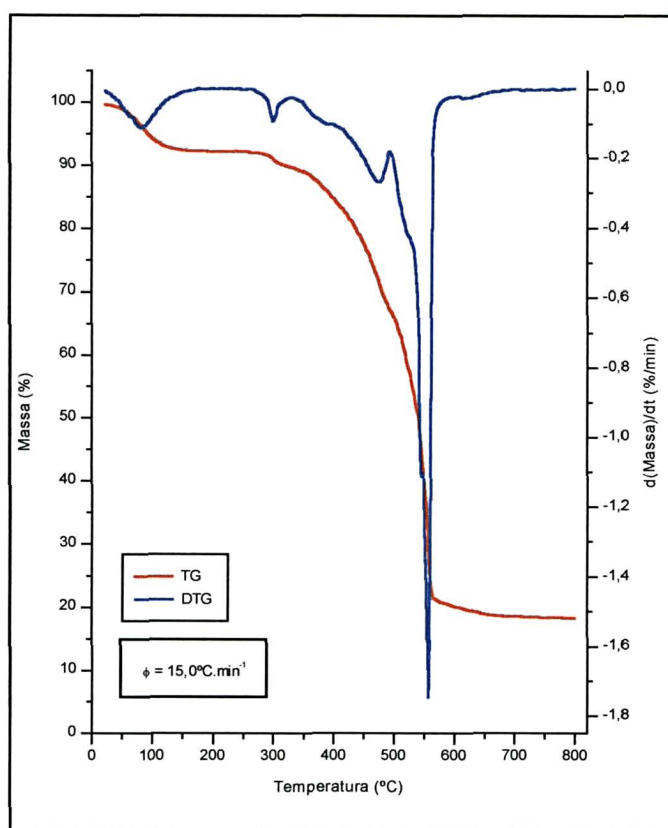


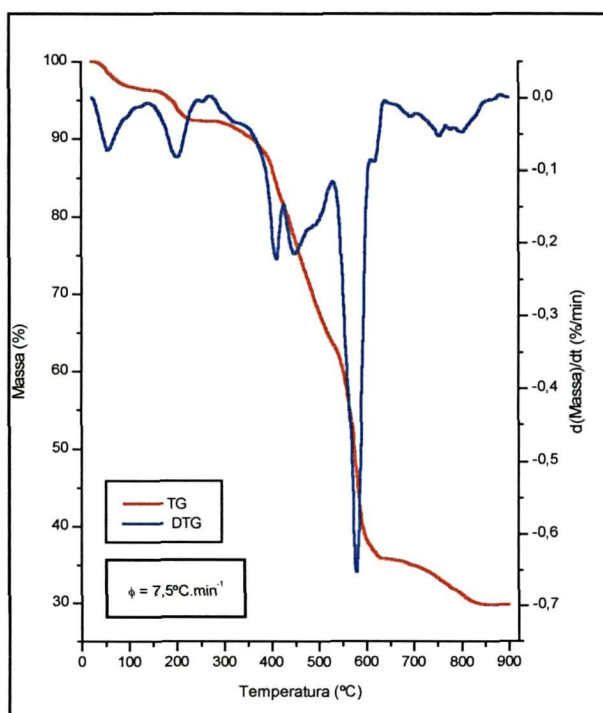
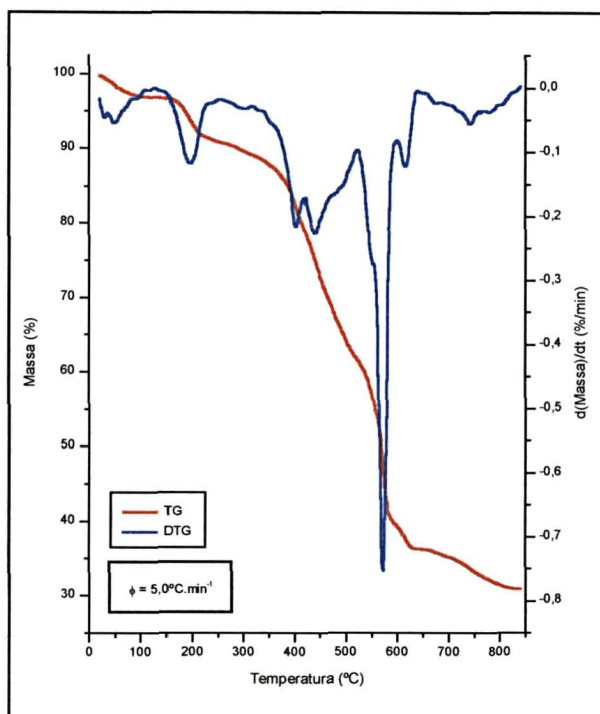


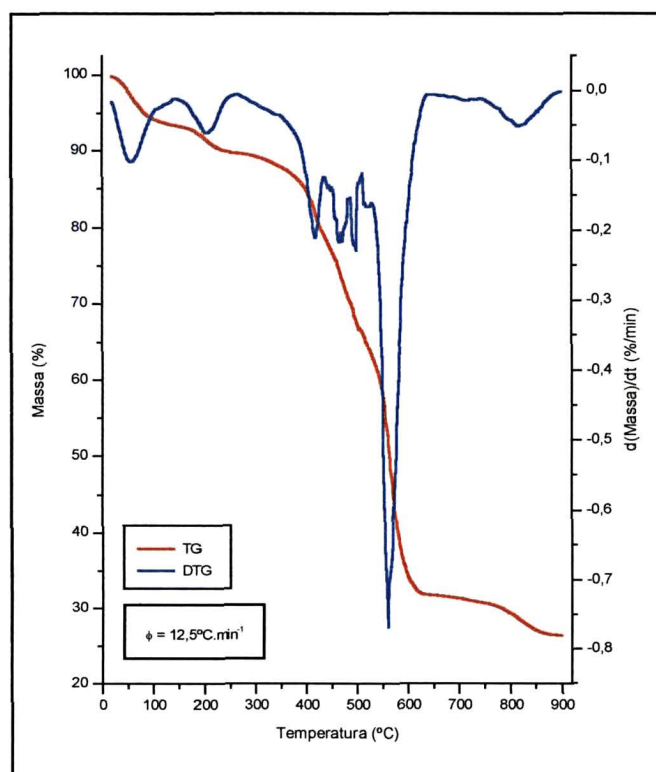
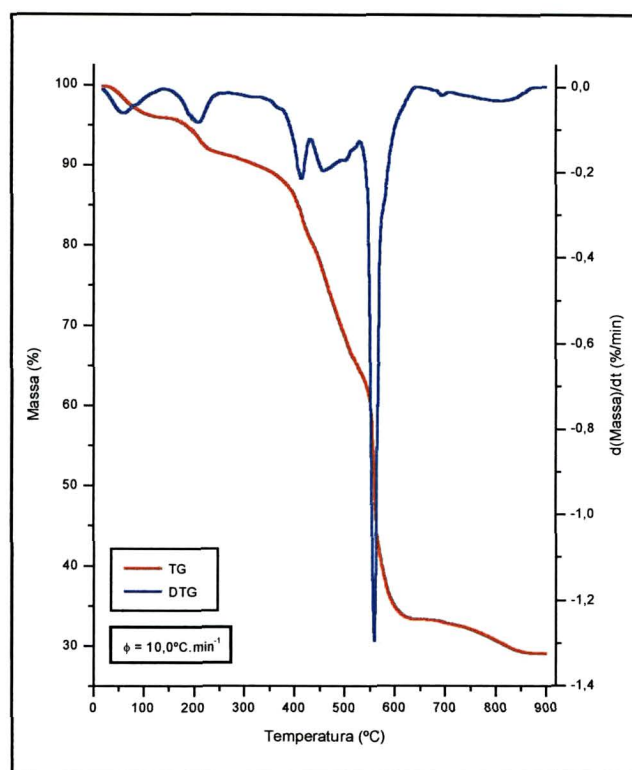
AZUL BRILHANTE

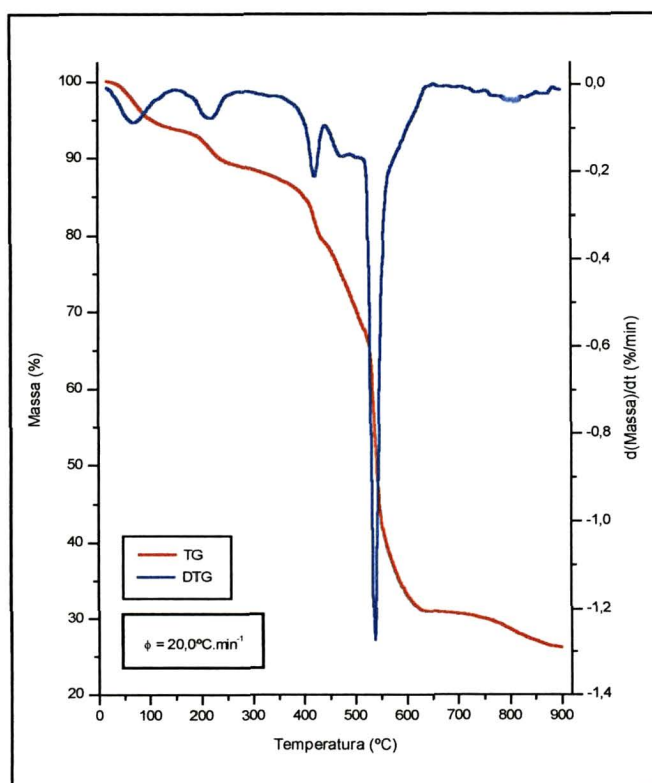
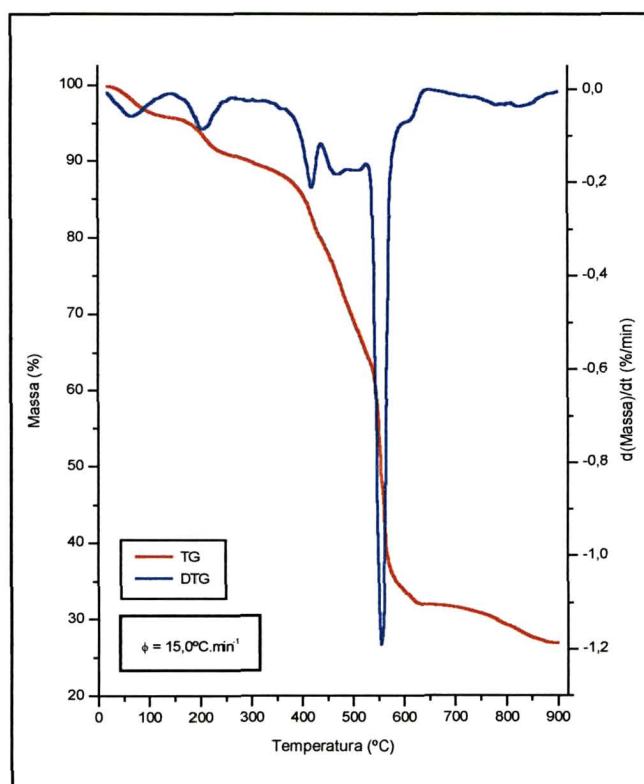


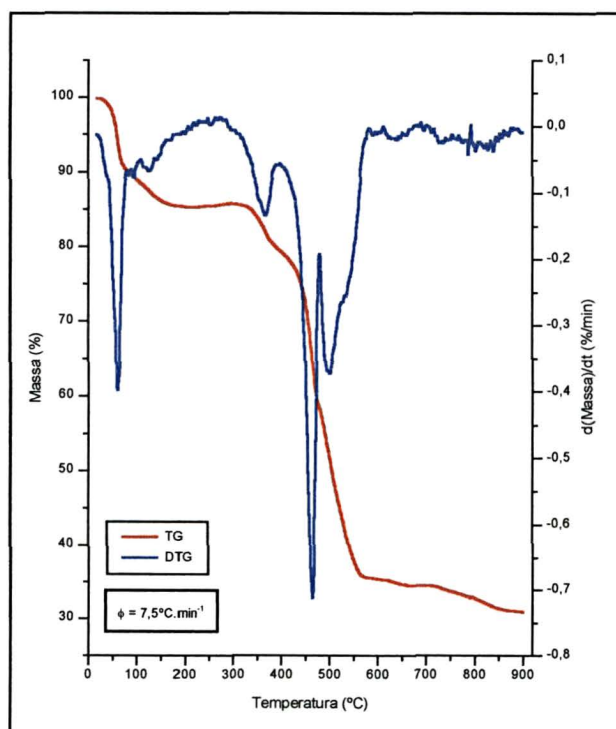
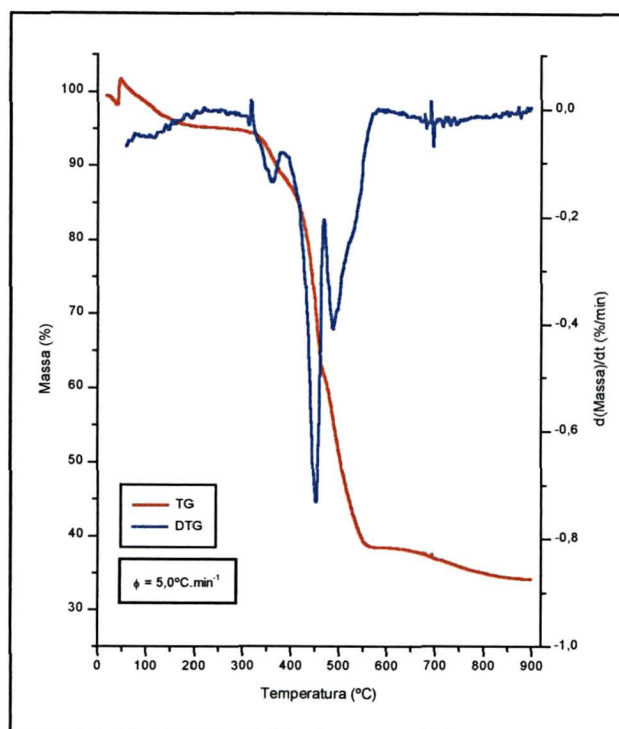


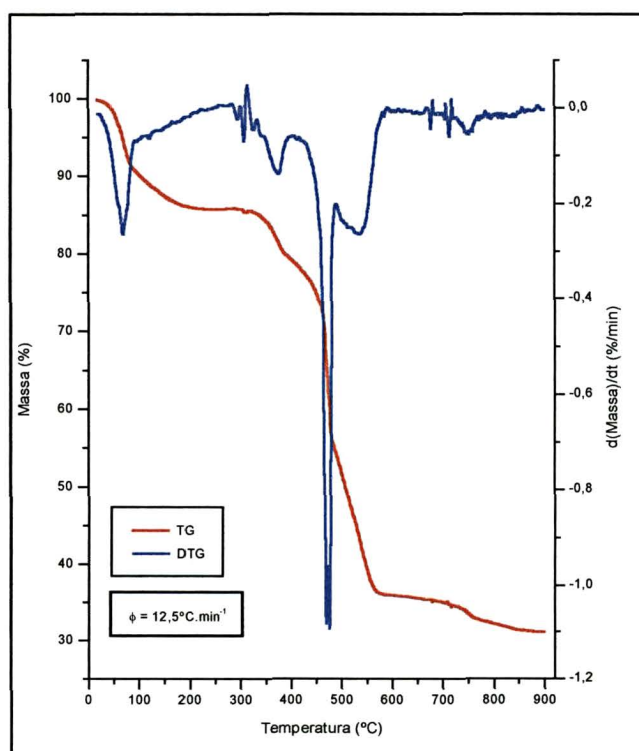
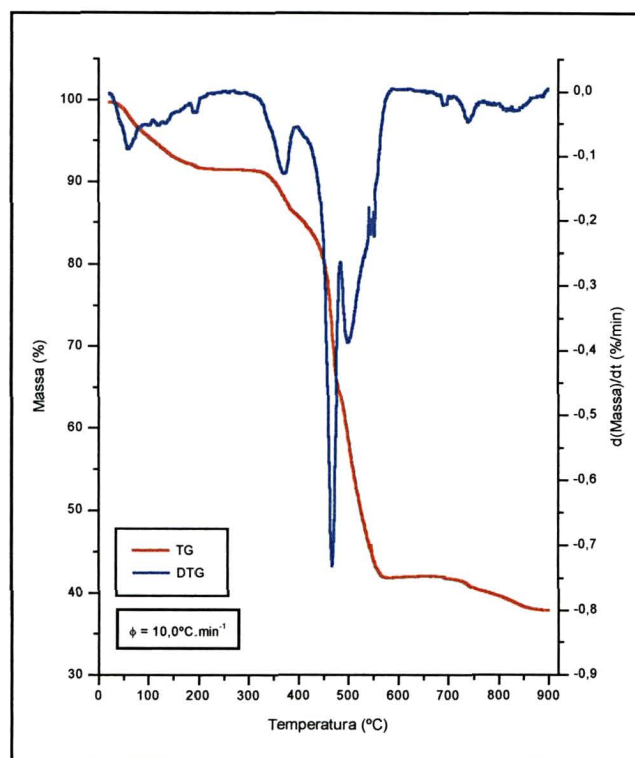


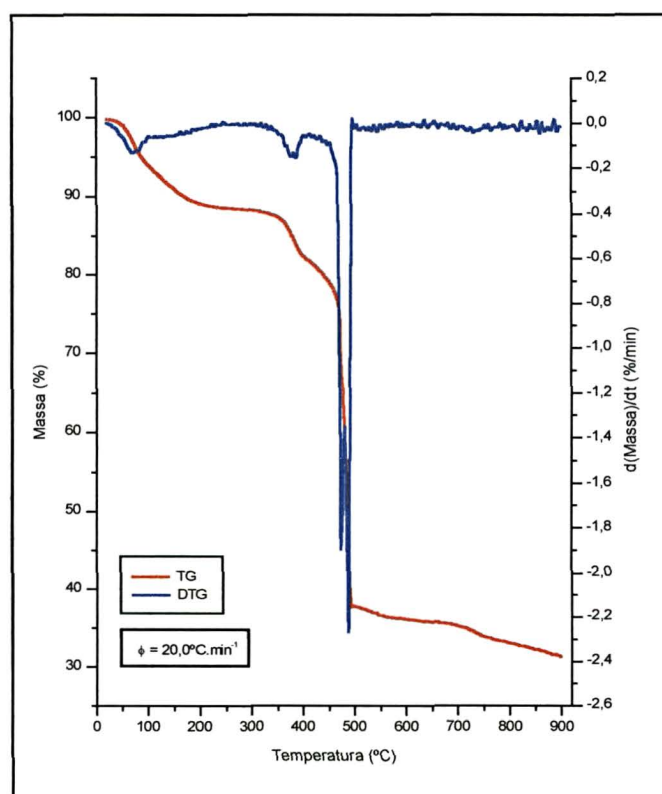
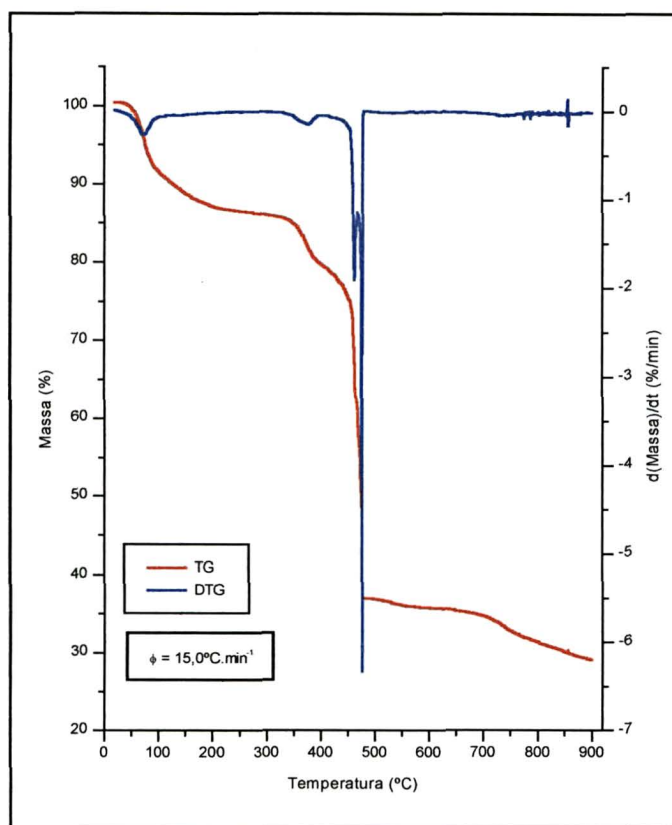
AMARELO CREPÚSCULO





VERMELHO PONCEAU

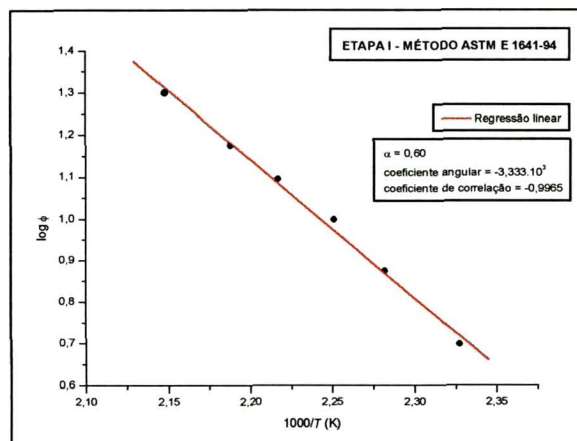
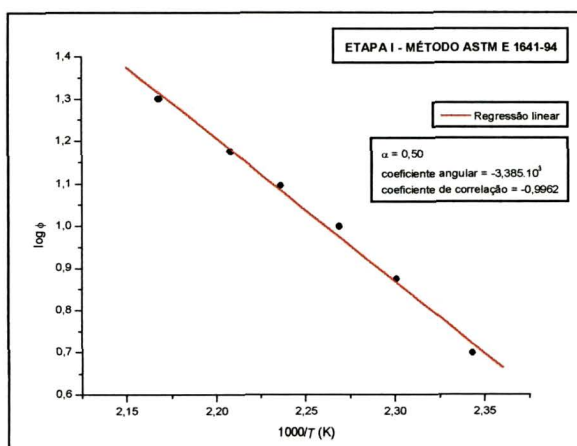
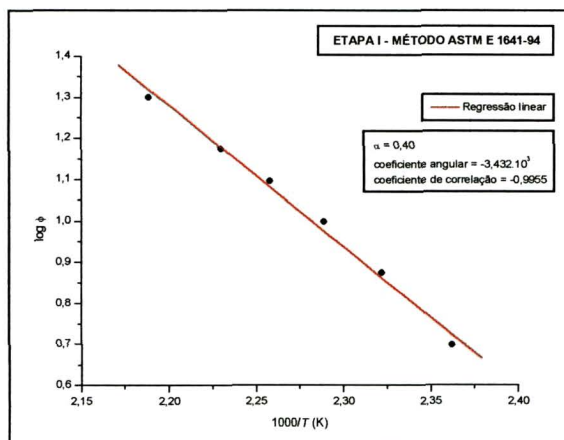


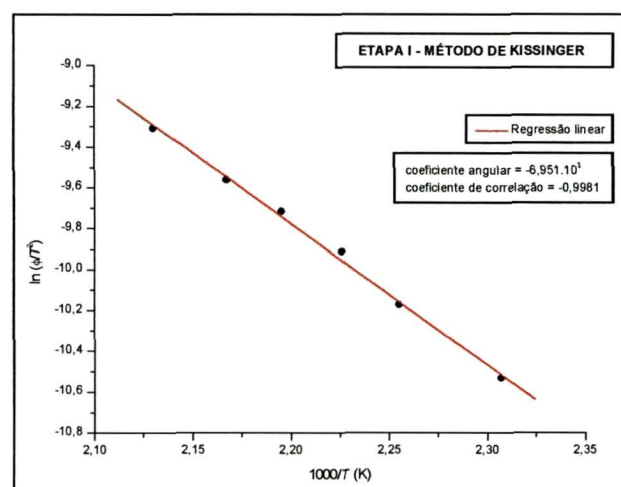
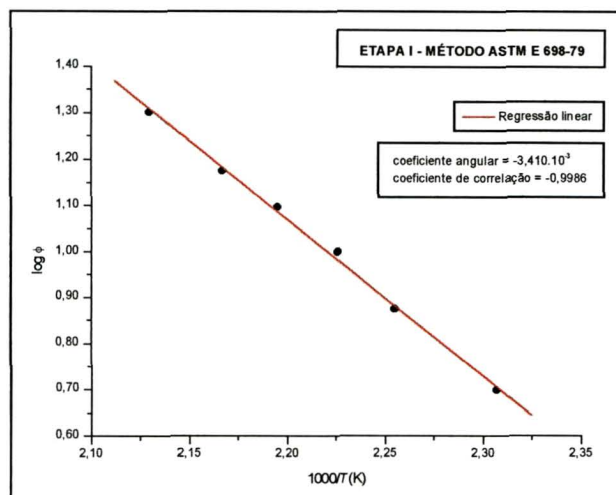


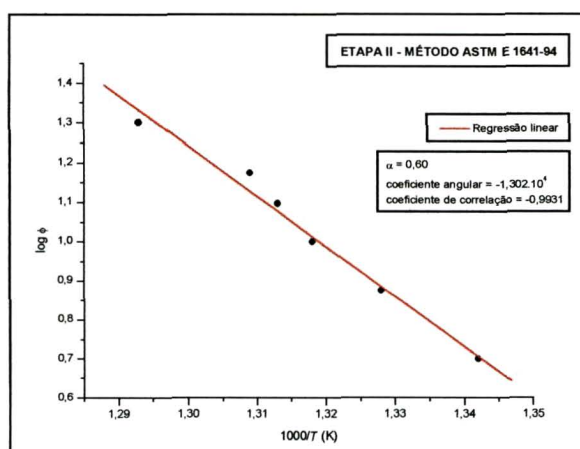
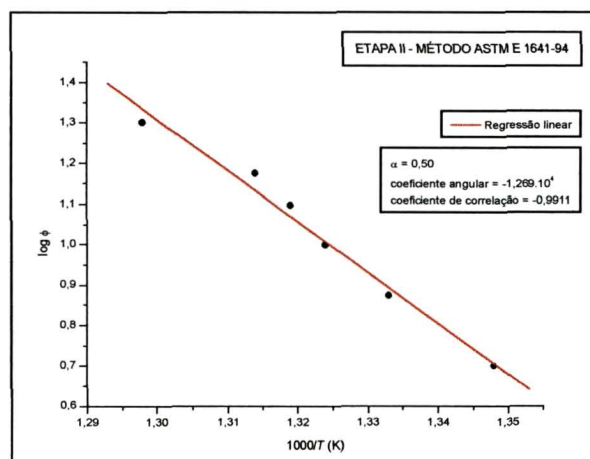
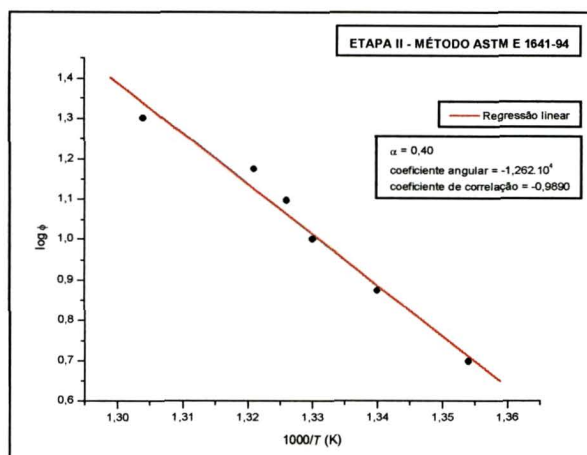
ANEXO E

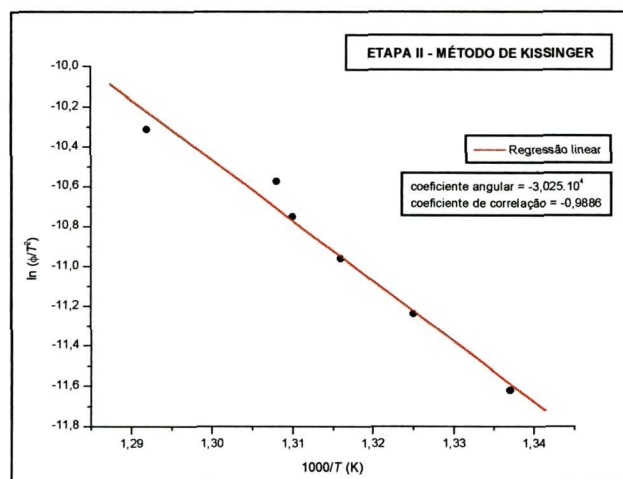
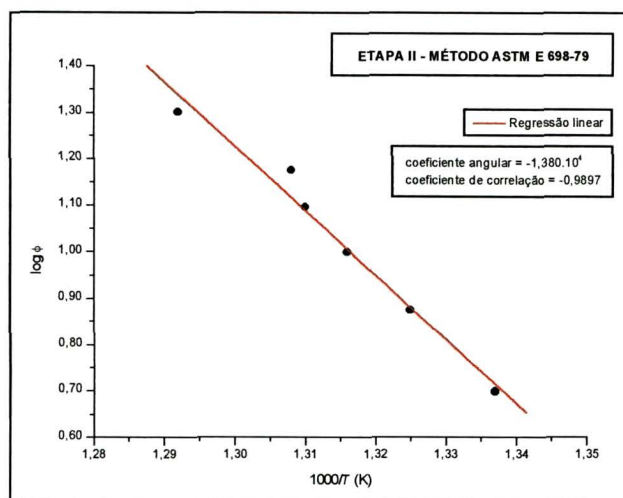
**GRÁFICOS GERADOS NOS CÁLCULOS DE PARÂMETROS CINÉTICOS
ATRAVÉS DOS MÉTODOS ASTM E 1641-94,
ASTM E 698-79 E DE KISSINGER**

OXALATO DE CÁLCIO MONOIDRATADO

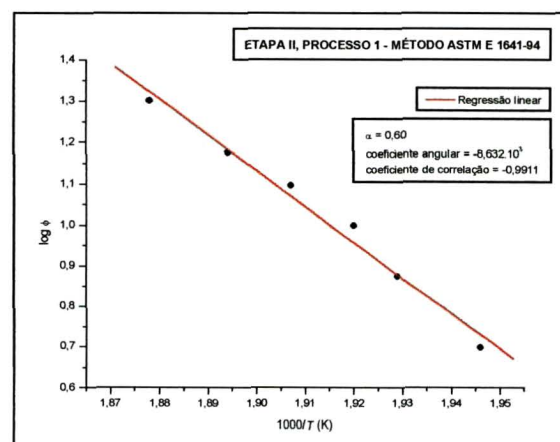
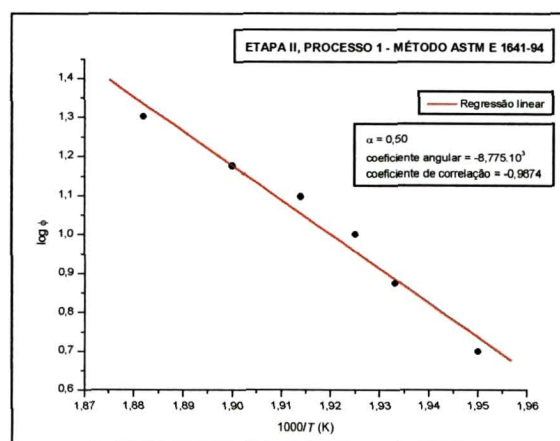
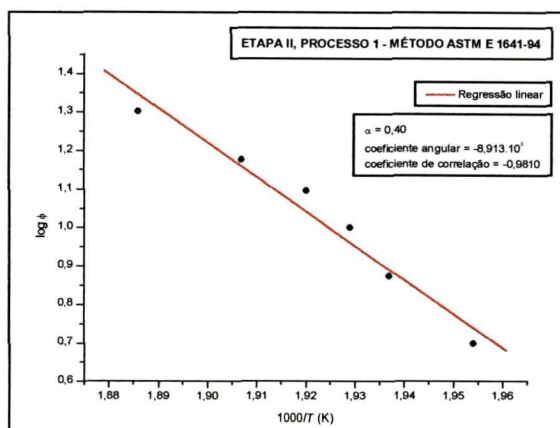


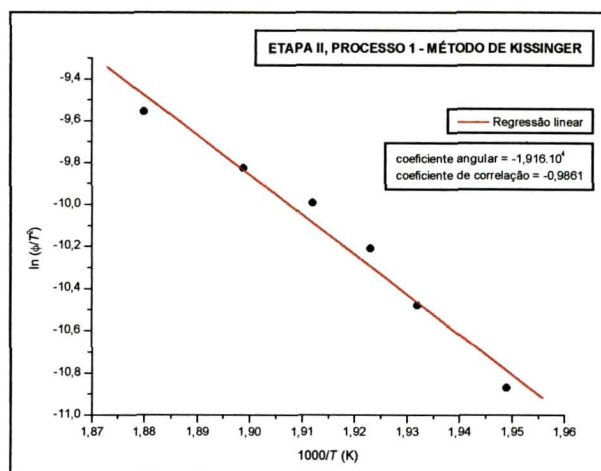
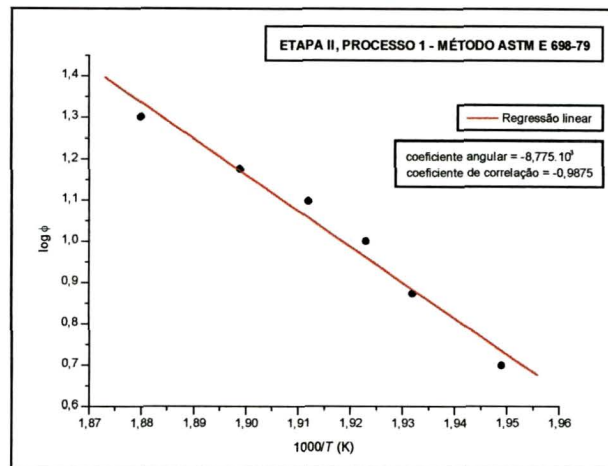




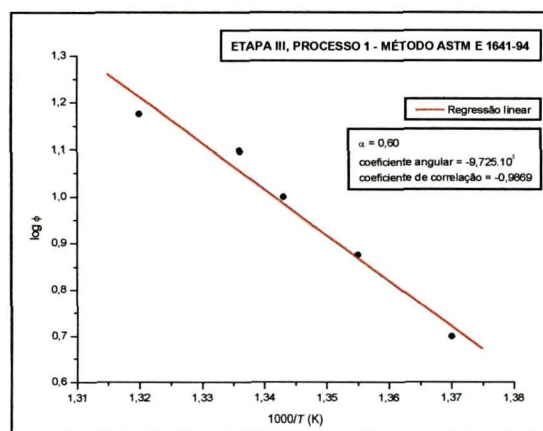
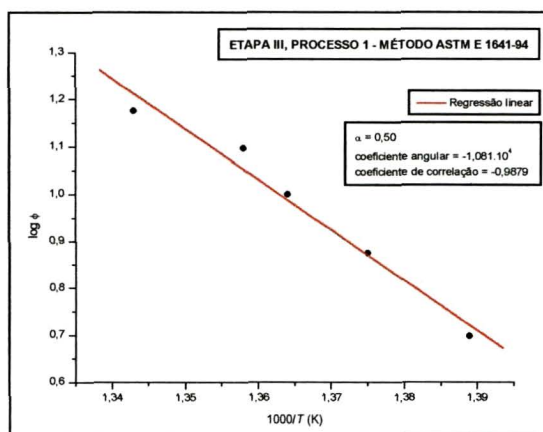
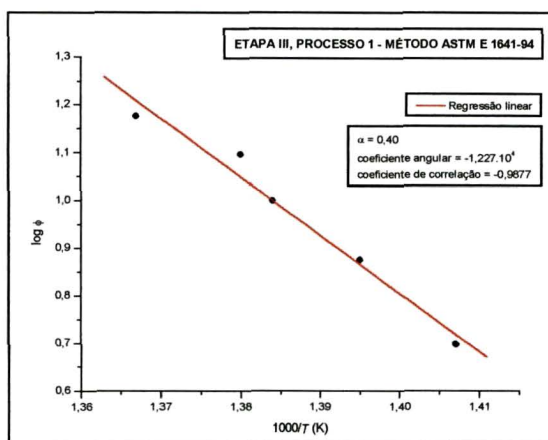


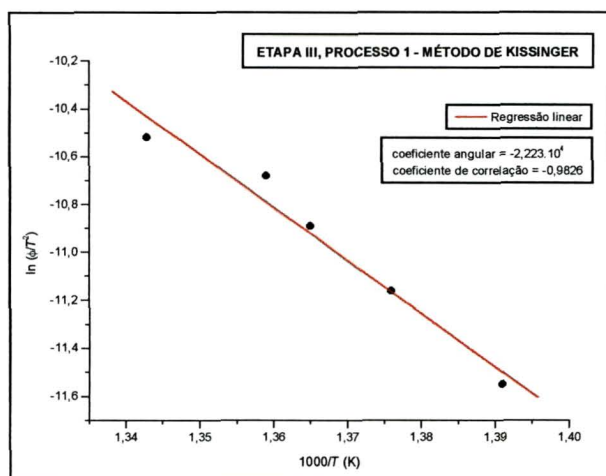
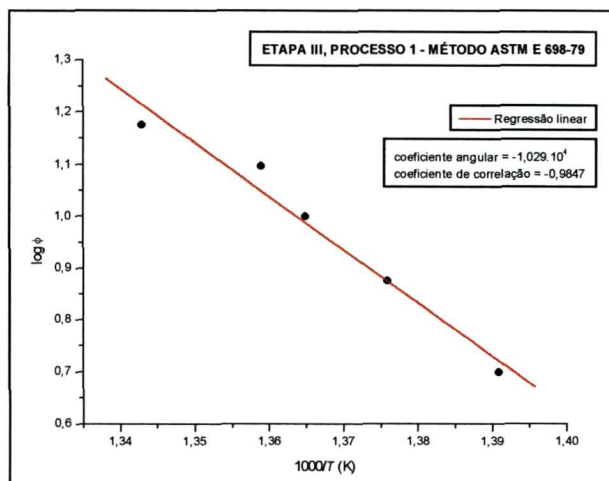
DIPIRONA SÓDICA MONOIDRATADA



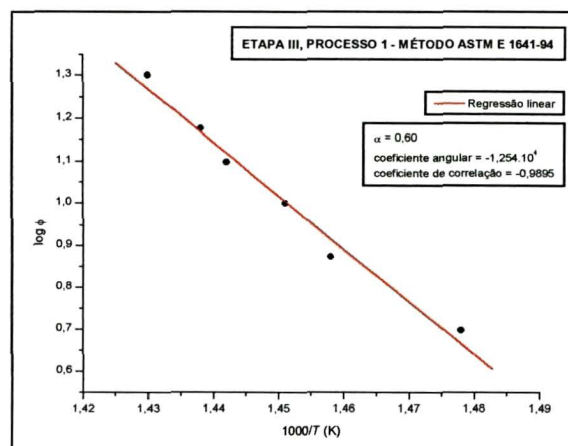
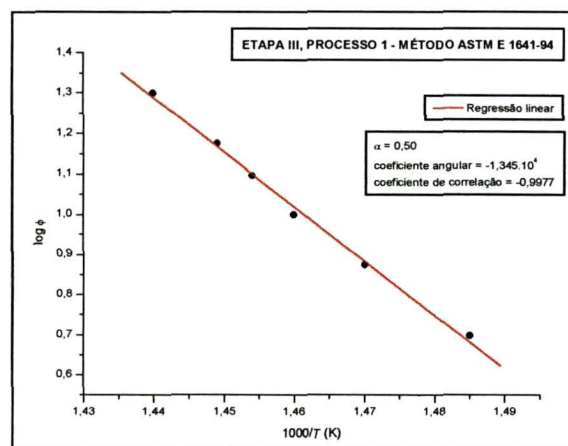
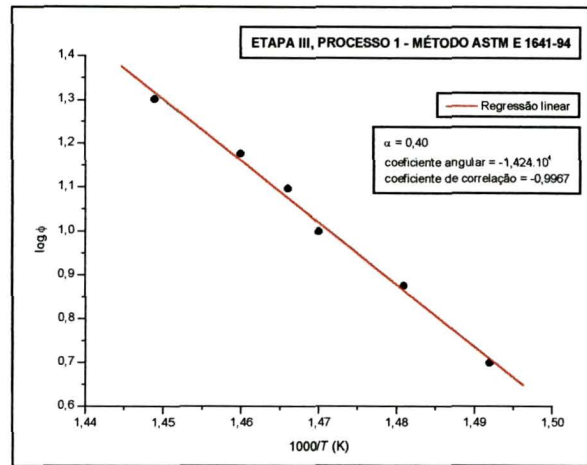


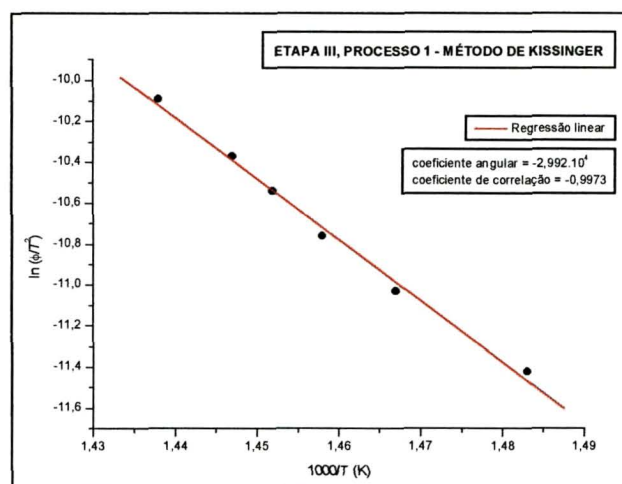
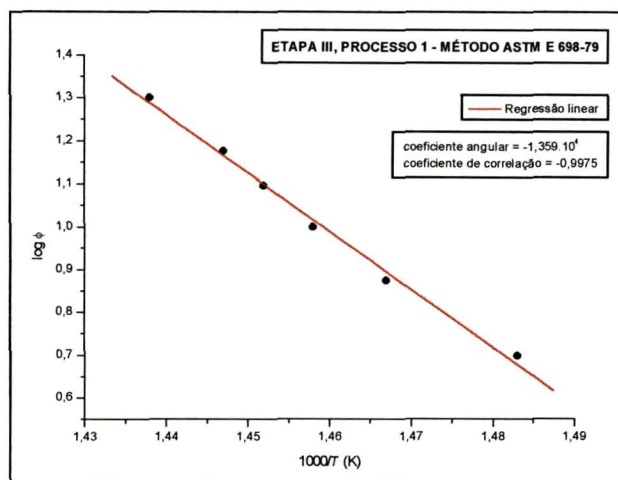
AZUL BRILHANTE

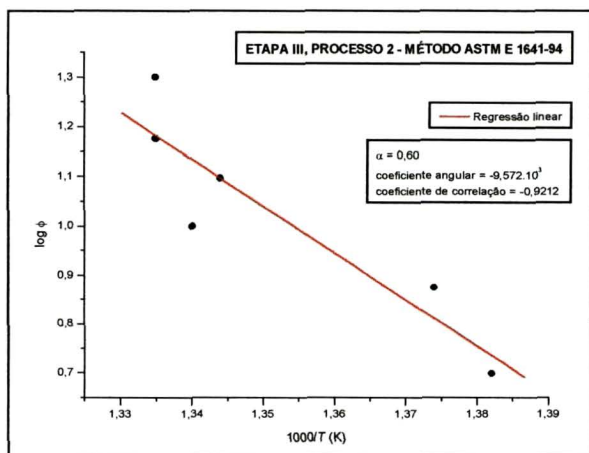
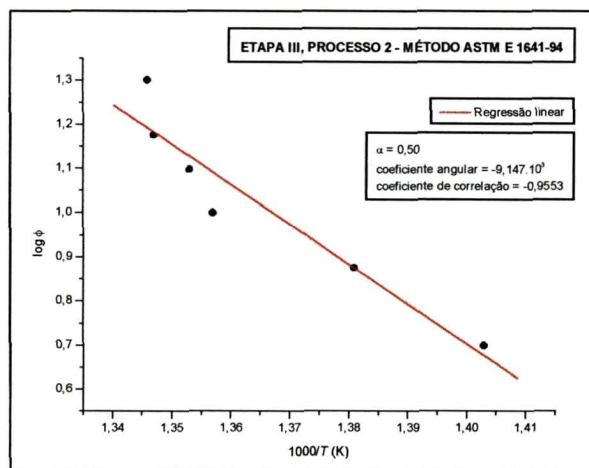
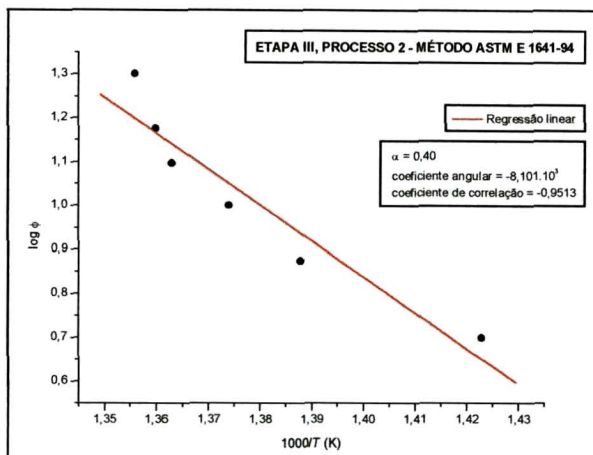


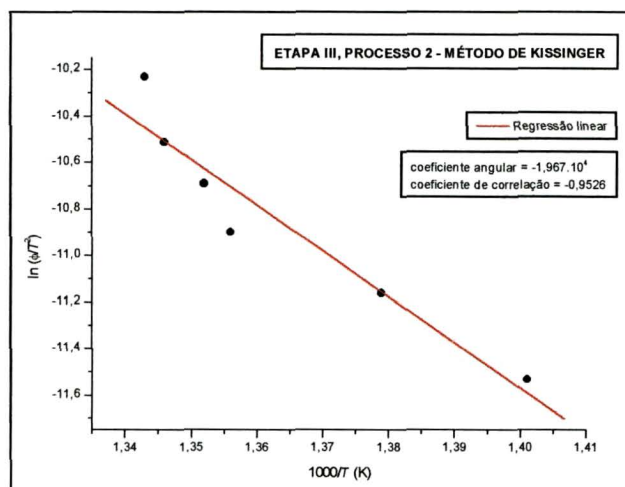
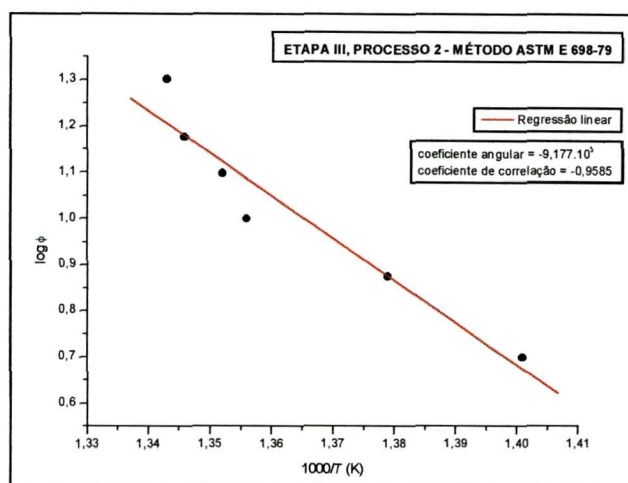


AMARELO CREPÚSCULO









ANEXO F

FUNÇÕES DE GAUSS E LORENTZ [60]

Função de Gauss:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot \exp\left(\frac{-2(x - x_c)^2}{w^2}\right)$$

Função de Lorentz:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$

Parâmetros relacionados a um pico:

y_0 = 'offset';

A = área;

w = largura;

x_c = centro.

ANEXO G

ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS SUBSTÂNCIAS TESTADAS ¹

Nos espectros de infravermelho das quatro substâncias analisadas ², apresentadas nas Figuras G.1 a G.4, podem ser vistos picos característicos de deformação axial assimétrica e simétrica da ligação S=O do grupamento SO_3^- nas faixas de $1198\text{--}1169\text{ cm}^{-1}$ e $1059\text{--}1037\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Nos espectros das substâncias amarelo crepúsculo (Figura G.3) e vermelho ponceau (figura G.4) pode-se ver um pico em torno de 1425 cm^{-1} , característico do grupamento —N=N— .

As cinzas resultantes da decomposição térmica das quatro substâncias, promovida em estufa acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, também foram analisadas por espectroscopia de infravermelho em pastilhas de KBr. No entanto, todos os espectros obtidos resultaram idênticos, e por isso só é apresentado aqui o espectro das cinzas resultantes da decomposição do azul brilhante, na Figura G.5. Tais espectros apresentam picos característicos de Na_2SO_4 , em torno de 645 e 1100 cm^{-1} , e também picos característicos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, em 1250 , 1000 e 600 cm^{-1} .

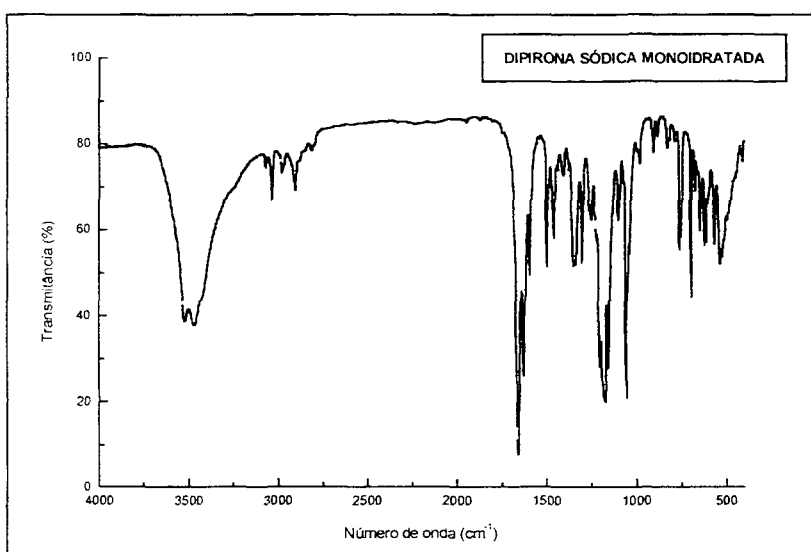


Figura G.1. Espectro de infravermelho da dipirona sódica monoidratada.

¹ Amostras analisadas em matriz de KBr.

² As fórmulas das substâncias podem ser vistas na Figura 4.1, página 54.

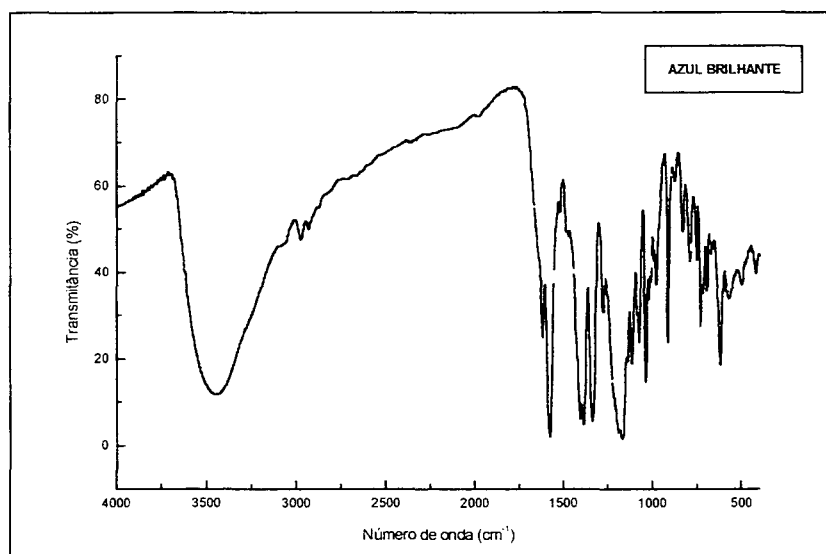


Figura G.2. Espectro de infravermelho do azul brilhante.

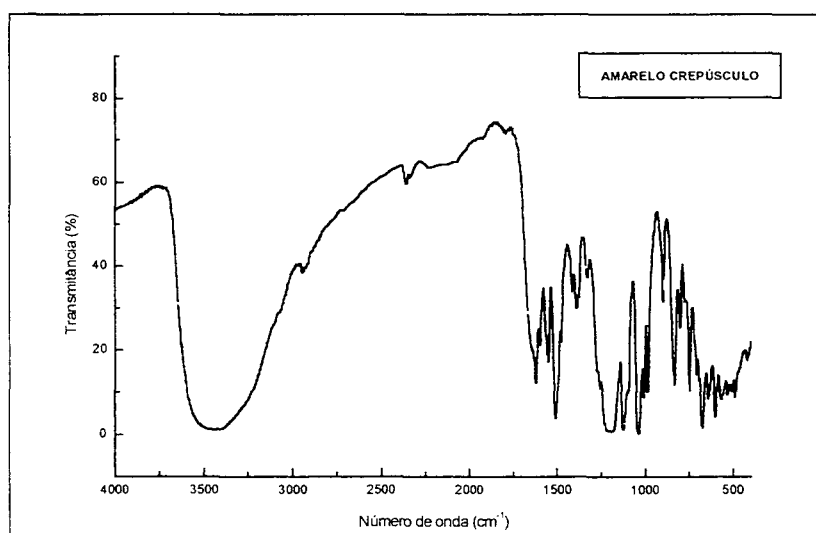


Figura G.3. Espectro de infravermelho do amarelo crepúsculo.

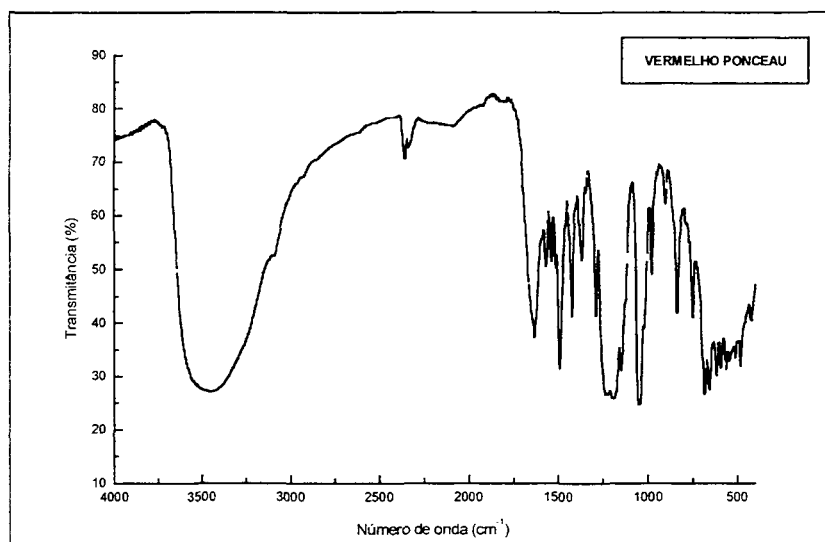


Figura G.4. Espectro de infravermelho do vermelho ponceau.

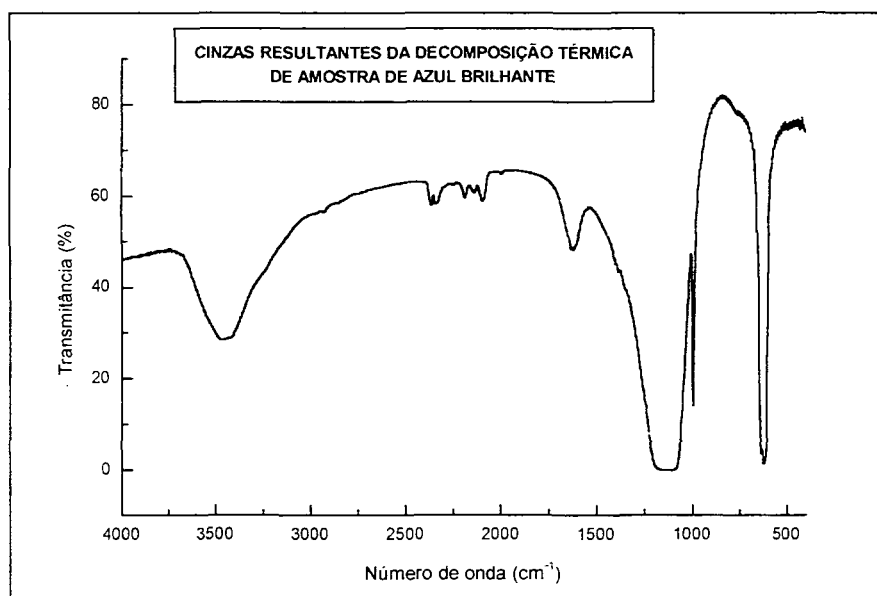


Figura G.5. Espectro de infravermelho das cinzas resultantes da decomposição térmica do azul brilhante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LIMA, L. M. Q.. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. 3ª ed. São Paulo: Hemus, 1995.
2. BRUNNER, C. R. **Hazardous Waste Incineration**. 2nd.ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
3. WENTZ, C. A. **Hazardous Waste Management**. New York: McGraw-Hill, 1989.
4. BIZZO, W. A. "Desafios Tecnológicos para a Incineração de Resíduos Perigosos". **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 2 (1995), 45-51.
5. REINHARDT, P. A.; LEONARD, K. L.; ASHBROOK, P. C. **Pollution Prevention and Waste Minimization in Laboratories**. Boca Raton: CRC Press, 1995.
6. FREEMAN, H. M. **Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal**. New York: McGraw-Hill, 1988.
7. DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T. "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update". **Air & Waste**, 43 (1993), 25-73.
8. GOMYDE, R. "Mesmo com limitações, queima é o melhor processo". **Química e Derivados**, n. 317 (1994), 38-40.
9. **Operational Parameters of Hazardous Waste Combustion Devices**; EPA/625/R-93/008; United States Environmental Protection Agency; Office of Research and Development; 1993.
10. REYNOLDS, J. P.; DUPONT, R. R.; THEODORE, L. **Hazardous Waste Incineration Calculations**. New York: John Wiley & Sons, 1991.
11. SOGABE, M. N. "A Era do Fogo". **Revista Meio Ambiente Industrial**, ano I, edição 5, n. 4 (1997), 19-28.
12. KASKANTZIS NETO, G.; **Estudo da Incineração Catalítica de Compostos Voláteis Orgânicos em Planta Piloto**; Campinas: UNICAMP, 1995.
13. JARDIM, N. S.; **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**, 1ª ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1995.
14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos: Padrões de Desempenho**. NBR 11175. Rio de Janeiro, 1990.
15. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos**. NBR 10004. Rio de Janeiro, 1987.

16. **Resource Conservation and Recovery Act.** United States Environmental Protection Agency, 1976.
17. DELLINGER, B.; GRAHAM, J. L.; HALL, D. L.; RUBEY, W. A. "Examination of Fundamental Incinerability Indices for Hazardous Waste Destruction". **Proceedings of the 11th Annual Research Symposium on the Incineration and Treatment of Hazardous Waste**, EPA-600/9-85/028, United States Environmental Protection Agency; 1985, 160-170.
18. TAYLOR, P. H.; DELLINGER, B.; LEE, C. C. "Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability". **Environmental Science & Technology**, 24 (1990), 316-328.
19. **Guidance on Setting Permit Conditions and Reporting Trial Burn Results – Volume II of the Hazardous Waste Incineration Guidance Series**; EPA/625/6-89/019; United States Environmental Protection Agency; Office of Solid Waste and Emergency Response; 1989.
20. **Permitting Hazardous Waste Incinerators**; EPA/630/SW-88/024; United States Environmental Protection Agency; Office of Solid Waste; 1988.
21. DELLINGER, B.; TORRES, J. L.; RUBEY, W. A.; HALL, D. L.; GRAHAM, J. L. "Determination of the Thermal Decomposition Properties of 20 Selected Hazardous Organic Compounds". **Proceedings of the 10th Annual Research Symposium on the Incineration and Treatment of Hazardous Waste**, EPA-600/9-84/022, United States Environmental Protection Agency; 1984, 116-123.
22. LEE, J. W.; WHITWORTH, W. E.; WATERLAND, L. R. **Pilot-Scale Evaluation of the Thermal Stability POHC Incinerability Ranking**. EPA-600/SR-92/065, United States Environmental Protection Agency; 1992.
23. SENKAN, S. M. "Thermal Destruction of Hazardous Waste". **Environmental Science & Technology**, 22 (1988), 368-370.
24. TRENHOLM, A.; LEE, C. C.; JERMYN, H. **Full-Scale POHC Incinerability Ranking and Surrogate Testing**. EPA-600/9-91/002, United States Environmental Protection Agency; 1991.
25. GRAHAM, J. L.; HALL, D. L.; DELLINGER, B. "Laboratory Investigation of Thermal Degradation of a Mixture of Hazardous Organic". **Environmental Science & Technology**, 20 (1986), 703-710.
26. BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. London: Chapman & Hill, 1988.

27. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.
28. WARNE, S. J.; **Thermal Analysis: Techniques and Applications**. New York: McGraw-Hill, 1993.
29. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; et. al. "A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas". **Química Nova**, 18 (1995), 305-308.
30. DOLLIMORE, D.; LERDKANCHANAPORN. "Thermal Analysis". **Analytical Chemistry**, 70 (1998), 27R-35R.
31. BLAZEJOWSKI, J. "Remarks on the Description of Reaction Kinetics Under Non-Isothermal Conditions". **Thermochimica Acta**, 76 (1984), 359-372.
32. TANG, T. B.; CHAUDHRI, M. M. "Analysis of Dynamic Kinetic Data from Solid-State Reactions". **Journal of Thermal Analysis**, 18 (1980), 247-261.
33. BROWN, M. E.; PHILLPOTTS, C. A. R. "Non-Isothermal Kinetics". **Journal of Chemical Education**, 55 (1978), 556-560.
34. FLYNN, J. H.; WALL, L. A. "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers". **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 70A (1966), 487-523.
35. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry**. E 1641-94. 1994.
36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials**. E 698-79. 1979.
37. KISSINGER, H. E. "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis". **Analytical Chemistry**, 29 (1957), 1702-1706.
38. FLYNN, J. H.; WALL, L. A. **Polymer Letters**, 4 (1966), 323.
39. DOYLE, C. D. "Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data". **Nature**, 207 (1965), 290-291.
40. OZAWA, T. "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis". **Journal of Thermal Analysis**, 2 (1970), 301-324.
41. DUSWALT, A. A. "The Practice of Obtaining Kinetic Data by Differential Scanning Calorimetry". **Thermochimica Acta**, 8 (1974), 57-68.
42. DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**. 2nd. ed. New York: Elsevier, 1963.

43. FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. "The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate". **Journal of Physical Chemistry**, 62 (1958), 394-397.
44. COATS, A. W.; REDFERN, J. P. "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data". **Nature**, 201 (1964), 68-69.
45. OZAWA, T. "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data". **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 38 (1965), 1881-1886.
46. GURRIERI, S.; SIRACUSA, G.; CALI, R. "Thermal Decomposition of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Determination of Kinetic Parameters by DTG and DTA". **Journal of Thermal Analysis**, 6 (1974), 293-298.
47. DRAGOE, N.; FATU, D.; SEGAL, E. "A Computer Program for the Kinetic Parameters Evaluation under CRTA Conditions". **Thermochimica Acta**, 311 (1998), 199-203.
48. BUDRUGEAC, P.; SEGAL, E. "Non-Isothermal Kinetics of Reactions whose Activation Energy Depends on the Degree of Conversion". **Thermochimica Acta**, 260 (1995), 75-85.
49. BUDRUGEAC, P.; PETRE, A. L.; SEGAL, E. "Approximation of the TG Curve through a Temperatura Power Series in Order to Evaluate the Non-Isothermal Kinetic Parameters of Solid-Gas Decomposition and Degradation". **Thermochimica Acta**, 275 (1996), 193-213.
50. ANDERSON, H. L.; KEMMLER, A.; STREY, R. "Comparison of Different Non-Linear Evaluation Methods in Thermal Analysis". **Thermochimica Acta**, 271 (1996), 23-29.
51. ZHAO, Y.-T.; ZHANG, J.-H.; *et. al.* "Reduced Equations to Estimate Kinetic Parameters from Non-Isothermal TG-DTG or DSC curves". **Thermochimica Acta**, 223 (1993), 101-108.
52. NINAN, K. N.; NAIR, C. G. R. "Thermal Decomposition Kinetics. Part XI. Mechanism of Thermal Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate from Thermogravimetric Study – The Effects of Heating Rate and Sample Mass on Kinetic Parameters from Mechanistic Equations". **Thermochimica Acta**, 30 (1979), 25-35.
53. RIBEIRO, Y. A.; OLIVEIRA, J. D. S.; *et. al.* "Thermal Decomposition of Some Analgesic Agents" **Journal of Thermal Analysis**, 46 (1996), 1645-1655.

54. **Agrotóxicos depositados no Armazém da SEAB – Núcleo Regional de Londrina – Distrito de Tamarana.** Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento – Núcleo Regional de Londrina, Londrina, 30 de outubro de 1997.
55. **Pesticidas: Métodos de Análise & Informações Técnicas;** vol. 1. Ministério da Agricultura, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1987.
56. **Pesticidas: Métodos de Análise & Informações Técnicas;** vol. 2. Ministério da Agricultura, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1988.
57. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** 75th ed. Editor-in-chief: Lide, D. R. Boca Raton: CRC Press, 1994.
58. **The Merck Index.** 10th ed. Rahway, New Jersey: Merck & Co. Inc., 1983.
59. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz;** 3ª. ed.; v. 1; São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985.
60. HUMES, A. F.; MELO, I. H.; *et. al.* **Noções de Cálculo Numérico.** São Paulo: McGraw-Hill, 1984.